Die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Magnetit und Wasser

Ihre Bedeutung als geologisches Thermometer

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Würde eines Dr. rer. nat.
im Fachbereich Geowissenschaften
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Randolf Bertenrath
aus Gelsenkirchen

Marburg/Lahn 1973

Fotodruck E. Symon · 355 Marburg/Lahn · Friedrichstr. 3

Die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Magnetit und Wasser

Ihre Bedeutung als geologisches Thermometer

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Würde eines Dr. rer. nat.
im Fachbereich Geowissenschaften
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Randolf Bertenrath
aus Gelsenkirchen

Marburg/Lahn 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Geowissenschaften
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am 23.5.73
Tag der mündlichen Prüfung am 18.6.73
Berichterstatter: Prof. Dr. E. Hellner
Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. H. Lohse

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Aufgabenstellung		1
2	Einleitung		6
	2.1	Isotope, Isotopenaustausch; Begriffe und Grundlagen	6
	2.2	Zum geologischen Thermometer	10
3	Experimentelles		17
	3.1	Hydrothermalversuche	17
	3.2	Magnetitdarstellung	19
	3.3	Aufschlußmethoden	24
	3.3.1	Aufschluß von Oxiden und Silikaten	25
	3.3.2	Gewinnung des Sauerstoffs aus Wasser	29
	3.3.3	Aufschluß des Standards	32
	3.4	Massenspektrometrische Untersuchungen der Isotopenhäufigkeit	33
4	Ergebnisse und Diskussion		42
	4.1	Fehlerabschätzung bei der Umsetzung von Eisenoxiden und Wasser mit Brompentafluorid	42
	4.2	Unvollkommene Gleichgewichtseinstellungen, Erklärung und Diskussion	46
	4.3	Einstellung des Isotopengleichgewichts	54
	4.4	Isotopenbilanzrechnung zur Berechnung der Wasserwerte	63
	4.5	Ablauf der Reaktion	65
	4.6	Zum Verlauf der Fraktionierungskurve Magnetit/Wasser	67
	4.7	Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren	68

5 Anwendung auf die Probleme der Petrographie 71

5.1 Die Bedeutung der Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Magnetit und Wasser für die geologische Thermometrie 71

5.2 Die Verteilung zwischen Pyroxen und Wasser 74

5.3 Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Olivin und Wasser 83

5.4 Stellt die experimentell bestimmte Verteilung zwischen Muskovit und Wasser eine Gleichgewichtsverteilung dar 86

5.5 Eine Abschätzung der Verteilung zwischen Biotit und Wasser und Granat und Wasser 94

5.6 Temperaturbestimmungen am Grimstadgranit mit Hilfe des Quarz/Magnetit-Thermometers 99

5.7 Temperaturbestimmungen an Pegmatiten und Schriftgraniten von Evje - Iveland (Norwegen) 103

5.8 Retrograde Einflüsse 107

6 Zusammenfassung 112

7 Literaturverzeichnis 115

Einführung und Aufgabenstellung

Die innere Energie und die Entropie und daher auch die freie Energie chemischer Substanzen hängen von den Schwingungsfrequenzen der Moleküle und diese wiederum von der Masse der Atome ab. Daher unterscheiden sich isotope Moleküle wie z.B. $H_2{}^{16}O$ und $H_2{}^{18}O$ geringfügig in ihren thermodynamischen Eigenschaften. In koexistierenden Phasen, die dasselbe Element enthalten, werden daher die Isotope dieses Elements unterschiedlich verteilt sein, wenn die Phasen thermodynamisch im Gleichgewicht sind. So findet man z.B., daß das Sauerstoffisotop ^{18}O im Kohlendioxid angereichert ist, wenn dieses im Gleichgewicht mit flüssigem Wasser steht.

Wie die Verteilung der Isotope von der Temperatur abhängt, zeigten zum ersten Male Urey und Rittenberg (1933). In ihrer Arbeit über die thermodynamischen Eigenschaften der Wasserstoffisotope H und D berechneten sie aus spektroskopischen Daten für mehrere Isotopenaustauschreaktionen die Verteilung der Wasserstoffisotope.

Die Verteilung der Sauerstoffisotope ^{16}O und ^{18}O in sauerstoffhaltigen Gasen wurde später von Urey und Greiff (1935), Urey (1947) und Bigeleisen und Mayer (1947) berechnet.

In den Jahren 1947 bis 1950 entwickelten Nier und Mc Kinney et al Massenspektrometer, die speziell für die Messung kleiner Schwankungen im Isotopenverhältnis von Gasen konstruiert waren. Damit konnten die theoretisch berechneten Fraktionierungsfaktoren experimentell bestätigt werden.

Urey (1947, 1948) hat darauf hingewiesen, daß die Calciumkarbonatausscheidungen mariner Organismen im Sauerstoffisotopengleichgewicht mit dem Wasser entstehen. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Isotopenverteilung ist der ^{18}O-Gehalt mari-

ner Fossilien daher ein Maß für die Wassertemperatur, bei der die Tiere lebten. Klimatische Veränderungen im Laufe der Erdgeschichte sind so nachweisbar.

Auch für andere Minerale deutete Urey (1947) an, daß die Isotopenverteilung als geologisches Thermometer verwendbar sei.

Nachdem man zuverlässige Verfahren zur quantitativen Abtrennung des Sauerstoffs aus Silikaten und Oxiden entwickelt hatte, erfolgten die ersten systematischen Untersuchungen des Sauerstoffisotopenverhältnisses $^{18}O/^{16}O$ von Gesteinen und Mineralen (Baertschi und Silverman 1951; Silverman 1951; Baertschi und Schwander 1952; Schwander 1953).

Diese Autoren bestimmten vorzugsweise das Sauerstoffisotopenverhältnis des Gesamtgesteins. Sie beobachteten relative Häufigkeitsschwankungen von maximal 30 pro mille im Bereich natürlich vorkommender Silikate:
Das im Meerwasser gebildete SiO_2 hat das höchste $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis, basaltische und ultramafische Gesteine haben das niedrigste $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis. Granite unterscheiden sich im Sauerstoffisotopenverhältnis von gabbroiden Gesteinen um 3 - 4 pro mille.

1958 wurden von Clayton und Epstein Quarz-Calcit- und Quarz-Magnetit-Paragenesen eingehend untersucht. Die Autoren fanden, daß die Fraktionierung der Sauerstoffisotope zwischen kogenetisch gebildeten Mineralen umso geringer war, je höher man die Bildungstemperatur der Gesteine schätzte.

Um genaue Aussagen über die Entstehungstemperatur machen zu können, mußten aber die Gleichgewichtskonstanten für die Isotopenaustauschreaktionen zwischen kogenetisch gebildeten Mineralen bekannt sein. Theoretische Berechnungen liefern jedoch nur für Gasgleichgewichte mit dem Experiment überein-

stimmende Ergebnisse. Für kondensierte Phasen ist die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten schwierig, weil die Atome im Kristallverband nicht mehr als harmonische Oszillatoren aufgefaßt werden können (Mc Crea 1950; Bottinga 1968; O'Neil et al 1969). Die berechneten Werte weichen merklich von den experimentell bestimmten ab.

Voraussetzung für die Anwendung der Isotopenverteilung als geologisches Thermometer ist deshalb die experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Von den gesteinsbildenden Mineralen zeigen der Quarz (SiO_2) das höchste und der Magnetit (Fe_3O_4) das niedrigste Sauerstoffisotopenverhältnis (Taylor und Epstein 1962). Da die Verteilung der Sauerstoffisotope zwischen diesen Mineralen merklich temperaturabhängig sein mußte (s.o.), versuchten O'Neil und Clayton (1964) die Gleichgewichtsverteilung zwischen Quarz und Magnetit experimentell zu bestimmen. Sie ermittelten die Sauerstoffisotopenverteilung von Quarz und Magnetit jeweils gegen Wasser.

Während die Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Quarz und Wasser bis 1972 mehrmals berichtigt worden ist (Taylor 1967; Clayton et al 1972), hat man die Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Magnetit und Wasser wegen experimenteller Schwierigkeiten nie einer Prüfung unterzogen, obgleich mit zunehmendem Untersuchungsmaterial ihre Richtigkeit von mehreren Autoren (Taylor 1968; Conway und Taylor 1969) bezweifelt wurde. Insbesondere war nach der von O'Neil und Clayton gewählten Untersuchungsmethode nicht zu entscheiden, ob die gefundene Fraktionierung zwischen Magnetit und Wasser eine Gleichgewichtsverteilung der Sauerstoffisotope darstellt.

Für die Temperaturbestimmung mit Hilfe der Sauerstoffisotopenverteilung ist aber Magnetit neben Quarz aus folgenden Gründen

das wichtigste Mineral:

1. Magnetit hat gegenüber anderen gesteinsbildenden Mineralen den bei weitem geringsten ^{18}O-Gehalt und liefert daher mit kogenetisch gebildeten silikatischen Phasen gut meßbare Differenzen im ^{18}O-Gehalt.

2. Magnetit ist ein weit verbreitetes Mineral. Als sogenannter "Durchläufer" ist es in vielen Gesteinstypen anzutreffen.

3. Magnetit ist selbst in geringsten Mengen mittels magnetischer Methoden vom Gesamtgestein leicht abzutrennen und anzureichern.

Es ist die Aufgabe dieser Arbeit, die Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Magnetit und Wasser neu zu bestimmen. Eine Versuchsanordnung ist zu entwickeln, die mögliche kinetische Isotopieeffekte ausschließt und es ist nachzuweisen, daß die erhaltenen Isotopenverteilungen zwischen Magnetit und Wasser Gleichgewichtsbildungen sind.

Die Versuche sollen in einem möglichst breiten Temperaturintervall durchgeführt werden, um einen großen Bereich der natürlichen Gesteinsbildung zu erfassen.

Mit Hilfe der Versuchsergebnisse ist an Proben eines Granits (Grimstadgranit) und einiger Pegmatitkörper (aus dem Grundgebirge Südnorwegens) die Temperatur der letzten Gleichgewichtseinstellung zu bestimmen und mit anderen Temperaturschätzungen zu vergleichen.

Um das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis des Wassers, das mit Magnetit im Gleichgewicht steht, messen zu können, ist eine Methode zu entwickeln, die es erlaubt, aus kleinen Wassermengen (bis zu

0,02 ml) quantitativ den Sauerstoff zu gewinnen. Dies ist nötig, weil nach der Isotopenaustauschreaktion nur wenig Wasser für die Untersuchung zur Verfügung steht.

2 Einleitung

2.1 Isotope, Isotopenaustausch; Begriffe und Grundlagen

Die Anzahl der Kernladungen eines Elements bestimmt seine Ordnungszahl im periodischen System der Elemente. Atome mit gleicher Ordnungszahl können unterschiedliche Massen haben. In ihren Massen verschiedene Atome ein und desselben Elements heißen Isotope.

Fast alle Elemente auf der Erde sind Gemenge ihrer Isotope. Größen zur Beschreibung der Mengenverhältnisse sind die relative Isotopenhäufigkeit und das Isotopenhäufigkeitsverhältnis.

Die relative Isotopenhäufigkeit ist die Anzahl von Atomen eines Isotops pro Gesamtzahl der Atome desselben Elements, angegeben in Atomprozent. Die relative Isotopenhäufigkeit ist also der prozentuale Anteil eines Isotops am Isotopengemisch eines Elements. Die relative Häufigkeit der drei stabilen Sauerstoffisotope ^{16}O, ^{17}O und ^{18}O wurde von Nier (1950) gemessen. Er fand, daß im Sauerstoff der Atmosphäre

99,759 % ^{16}O,
0,037 % ^{17}O und
0,204 % ^{18}O enthalten sind.

Das Isotopenhäufigkeitsverhältnis ist die Anzahl von Atomen eines Isotops pro Anzahl Atome eines anderen Isotops (gewöhnlich des häufigsten) desselben Elements. Für das Sauerstoffisotopenverhältnis $^{18}O/^{16}O$ von Meerwasser und Luft wurden folgende Werte ermittelt (Garlick 1969):

$$\left(^{18}O/^{16}O\right)_{Meer} = 1/500 \qquad \left(^{18}O/^{16}O\right)_{Luft} = 1/489$$

Es interessieren uns aber weniger diese Absolutverhältnisse der Isotope als vielmehr ihre Abweichungen von einem Standard. Denn erst durch Vergleichsmessungen gegen einen Bezugswert erreicht man Meßgenauigkeiten von einem Zehntel pro mille (s.S.33). Das Isotopenverhältnis $^{18}O/^{16}O$ wird daher als relative Abweichung von der Zusammensetzung eines Standardmaterials bestimmt und in pro mille angegeben. Die relative Abweichung (Deviation) wird mit δ bezeichnet.

$$\delta = \frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{Probe} - \left(^{18}O/^{16}O\right)_{Standard}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{Standard}} \qquad (1)$$

oder umgeformt

$$\delta = \frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{Probe}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{Standard}} - 1 \qquad (1a)$$

Craig hat 1961 vorgeschlagen, alle Sauerstoffisotopenverhältnisse als relative Abweichung von der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Meerwassers anzugeben. Die relativen Abweichungen gegenüber Meerwasser (Standard Mean Ocean Water) werden mit δ SMOW bezeichnet. Für Luft erhalten wir mit den oben angegebenen Zahlenwerten:

$$\delta_{SMOW} = \frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{Luft}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{SMOW}} - 1 = \frac{1/489}{1/500} - 1 =$$

$$= 1{,}0225 - 1 = 0{,}0225 = 22{,}5\,^{o}/oo$$

Das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis der Luft ist um $22{,}5\,^{o}/oo$ größer als das des Meerwassers.

Wie schon angedeutet wurde, sind die Isotopenhäufigkeitsverhältnisse in der Natur keine Konstanten. So zeigt z.B. das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis von Quarzen relative Schwankungen von 2 - 3 pro mille. Diese Schwankungen im Isotopenhäufigkeitsverhältnis sind eine Folge des Isotopenaustauschs. Isotopenaustausch heißt jeder Prozeß, der eine neue Verteilung der Isotope zwischen den Molekülen oder Phasen herbeiführt. Isotopenaustauschreaktionen entsprechen den "gewöhnlichen" chemischen Reaktionen. An Stelle von Atomen unterschiedlicher Kernladungszahl werden Atome gleicher Kernladungszahl, aber stets verschiedener Masse, ausgetauscht. Auch bei Isotopenaustauschreaktionen strebt das System einem Gleichgewichtszustand zu, der durch ein Minimum der freien Enthalpie gekennzeichnet ist. Der Isotopenaustausch wird formal durch eine Reaktionsgleichung beschrieben. Die Reaktionsgleichung für die Verteilung der Sauerstoffisotope zwischen Magnetit und Wasser lautet:

$$1/4\ Fe_3{}^{16}O_4 + H_2{}^{18}O \rightleftarrows 1/4\ Fe_3{}^{18}O_4 + H_2{}^{16}O \qquad (2)$$

Die Gleichgewichtskonstante für diese Austauschreaktion ist definiert:

$$K = \frac{\left[Fe_3{}^{18}O_4\right]^{1/4} \cdot \left[H_2{}^{16}O\right]}{\left[Fe_3{}^{16}O_4\right]^{1/4} \cdot \left[H_2{}^{18}O\right]}$$

Wie das Massenwirkungsgesetz, so gelten alle thermodynamischen Gesetze uneingeschränkt. An Stelle der Gleichgewichtskonstanten wird häufiger der Anreicherungsfaktor oder Fraktionierungsfaktor α verwendet:

$$\alpha = \frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{Fe_3O_4}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{H_2O}}$$

α ist definiert als das Isotopenverhältnis in der einen Verbindung, dividiert durch das Isotopenverhältnis in der anderen Verbindung.

Für den Zusammenhang zwischen α und K gilt unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Sauerstoffisotope auf die verschiedenen Punktlagen des Sauerstoffs in einem Kristallgitter $\alpha = K^{1/n}$ (Epstein 1959). n ist die Anzahl der ausgetauschten Atome je Molekül. Bei n = 1 ergibt sich dann $\alpha = K$. Es empfiehlt sich daher, die Reaktionen so zu formulieren, daß jeweils nur ein Atom pro Molekül ausgetauscht wird (Gleichung (2)).

Den Anreicherungsfaktor zwischen Luftsauerstoff und Meerwasser kann man direkt aus obigem Zahlenbeispiel ablesen:

$$\alpha(\text{Luft/Meer}) = \frac{\left({}^{18}O/{}^{16}O\right)_{\text{Luft}}}{\left({}^{18}O/{}^{16}O\right)_{\text{Meer}}} = 1{,}0225$$

Durch Umformen von Gleichung (1a) erhält man den Zusammenhang zwischen α und δ

$$\alpha = \frac{\left({}^{18}O/{}^{16}O\right)_{\text{Probe}}}{\left({}^{18}O/{}^{16}O\right)_{\text{Standard}}} = 1 + \delta \qquad (3)$$

α bedeutet hier die Anreicherung gegenüber dem Standard. Sucht man den Anreicherungsfaktor $\alpha(A/B)$ einer Probe A gegenüber einer Probe B und seien $\delta(A)$ und $\delta(B)$ die relativen Abweichungen dieser Proben gegen einen Standard, so gilt

$$\alpha(A/B) = \frac{\left({}^{18}O/{}^{16}O\right)_{A}}{\left({}^{18}O/{}^{16}O\right)_{B}} = \frac{1 + \delta(A)}{1 + \delta(B)} \qquad (4)$$

Dies sieht man leicht ein, wenn man Zähler und Nenner mit dem $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis des Standards erweitert und jeweils durch Gleichung (3) ersetzt. Logarithmiert man Gleichung (4) und berücksichtigt man die Beziehung $\ln\alpha(1+X) \approx X$ für $X \ll 1$, so wird

$$1000 \ln \alpha(A/B) \approx \delta(A) - \delta(B). \qquad (5)$$

Oft kürzt man ab: $\delta(A) - \delta(B) = \triangle(A/B)$.

Gleichung (5) verknüpft für eine Isotopenaustauschreaktion zwischen der Substanz A und der Substanz B die Gleichgewichtskonstante K mit den massenspektrometrisch ermittelten δ-Werten.

Aus der Isotopenfraktionierung der festen Phasen gegen Wasser kann die Isotopenfraktionierung zwischen den Phasen berechnet werden, z.B.

$$\alpha(SiO_2/H_2O) = \frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{SiO_2}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{H_2O}} \qquad \alpha(Fe_3O_4/H_2O) = \frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{Fe_3O_4}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{H_2O}}$$

$$\alpha(SiO_2/Fe_3O_4) = \frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{SiO_2}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{Fe_3O_4}} = \frac{\alpha(SiO_2/H_2O)}{\alpha(Fe_3O_4/H_2O)}$$

oder $\quad 1000 \ln \alpha(SiO_2/Fe_3O_4) =$

$$1000 \ln \alpha(SiO_2/H_2O) - 1000 \ln \alpha(Fe_3O_4/H_2O) \qquad (6)$$

2.2 Zum geologischen Thermometer

Setzt man voraus, daß bei der Entstehung eines Gesteins alle Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, dann verteilen sich die Isotope in bestimmter Weise zwischen den kogenetisch gebildeten Phasen (Mineralen). Allgemein ist diese Verteilung eine Funktion der Temperatur des Drucks und der chemischen

Zusammensetzung. Die temperaturabhängige Verteilung der Isotope wird als geologisches Thermometer herangezogen. Die Kenntnis des zahlenmäßigen Zusammenhangs zwischen der Gleichgewichtskonstante K und der Temperatur T ist die Grundlage dieser Geothermometer.

Für die Druckabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten gilt die Beziehung:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = \frac{\partial\left(-\frac{\triangle G}{RT}\right)}{\partial p} = -\frac{\triangle V}{RT}$$

In dieser Gleichung ist $\triangle V$ die Volumenänderung pro Formelumsatz, $\triangle G$ die Änderung der freien Enthalpie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Bei Isotopenaustauschreaktionen ändert sich das Volumen einer Phase nicht meßbar. Die Änderung des Gesamtvolumens ist dann ebenfalls nicht nachweisbar. Experimentelle Untersuchungen von Hoering (1960) und Clayton et al (1972) bestätigen, daß Isotopenaustauschreaktionen druckunabhängig sind.

Die Abhängigkeit der Isotopenverteilung von der chemischen Zusammensetzung ist nicht so einfach abzuschätzen. Wie z.B. das Fe/Mg-Verhältnis eines Pyroxens, das Na/K-Verhältnis eines Alkalifeldspats oder das Al/Si-Verhältnis eines Plagioklases das Sauerstoffisotopenverhältnis beeinflußt, muß von Fall zu Fall untersucht werden. Das bisher verfügbare Untersuchungsmaterial legt den Schluß nahe, daß bei Silikaten eine Änderung im Al/Si-Verhältnis auch zu einer Änderung des Sauerstoffisotopenverhältnisses führt. Im Kapitel "Anwendungen auf Probleme der Petrographie" wird der Einfluß der chemischen Zusammensetzung am Beispiel des Pyroxens diskutiert.

Nach theoretischen Überlegungen von Urey (1947) ist bei genügend hohen Temperaturen für alle Isotopenaustauschreaktio-

nen ln K proportional T^{-2}. Es zeigt sich, daß einige der experimentell untersuchten Isotopenaustauschreaktionen zwischen Mineral und Wasser dieses Gesetz befolgen (s.S.*13,14*). Es ergeben sich dann Gleichungen von der Art

$$\ln K = A \cdot T^{-2} + B,$$

wobei A und B charakteristische Konstanten sind.

Inzwischen sind Isotopenaustauschreaktionen bekanntgeworden, für die der lineare Zusammenhang zwischen ln K und T^{-2} nicht mehr gilt. Dennoch wird nach Vorschlag von O'Neil und Clayton (1964) auch bei solchen Systemen ln K gegen T^{-2} aufgetragen. Es ist zweckmäßiger, nicht ln K bzw. $\ln \alpha$, sondern $1000 \ln \alpha$ gegen T^{-2} aufzutragen (s. Gleichung (5), S.*10*).

Die Sauerstoffisotopenfraktionierung ist in folgenden Systemen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt worden:

Calciumkarbonat/Wasser
Bariumkarbonat/Wasser
Feldspäte/Wasser
Quarz/Wasser
Strontiumkarbonat/Wasser
Dolomit/Wasser
Muskovit/Wasser

Am besten untersucht ist die Temperaturabhängigkeit des Fraktionierungsfaktors im System Calcit/Wasser (Mc Crea 1950; Epstein et al 1953; Clayton 1961; O'Neil und Clayton 1964; O'Neil et al 1969).

Mc Crea ließ im Temperaturbereich von 0°C bis 50°C Stickstoff durch eine gesättigte Calciumbikarbonatlösung perlen. Die ständige Entfernung von CO_2 aus dem Lösungsgleichgewicht führte im Laufe von Tagen zu dünnen Karbonatabscheidungen an der Wand des Behälters, die im Sauerstoffisotopengleichgewicht mit dem Wasser standen. Im Bereich von 200°C bis 800°C wurden die Karbonate (O'Neil et al 1969) unter hydrothermalen Bedingungen

in Druckbomben rekristallisiert. Die mehrmals verbesserte Gleichung für das Calcit/Wasser-System lautet:

$$1000 \ln\alpha = 2{,}78 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 3{,}39$$

Nachdem man festgestellt hatte, daß die Kalkausscheidungen mariner Organismen bezüglich der Sauerstoffisotopenverteilung im chemischen Gleichgewicht erfolgt, konnte man aus dem $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis des abgelagerten Karbonats auf die Wassertemperatur schließen.

Für einen im Erdzeitalter Jura gefundenen Belemniten, der "Jahresringe" aufwies, konnte man folgende Aussage treffen:

> Lebensalter 4 Jahre. Tod im Frühling. Zu Lebzeiten war die Wassertemperatur im Sommer 21°C und im Winter 15°C (Urey et al 1951).

Man muß dabei allerdings voraussetzen, daß sich das Sauerstoffisotopenverhältnis des Meerwassers im Laufe der Erdgeschichte nicht verändert hat.

Wyart und Sabatier (1958) und Orville (1963) erhitzten Natrium-Kalium-Feldspäte mit Alkalichloridlösungen. Sie konnten zeigen, daß nicht nur Na- und K-Atome wechselseitig ausgetauscht werden, sondern daß auch Si- und Al-Atome Platzwechsel vornehmen. O'Neil und Taylor (1967) stellten fest, daß unter diesen Bedingungen das Sauerstoffgerüst aufbricht und sich die Isotopenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur neu einstellt. Ihre Untersuchungen zeigten, daß der Kationenaustausch von einer Neuverteilung der Sauerstoffisotope begleitet ist. Die von ihnen gefundenen Gleichgewichtsverteilungen für Natronfeldspat/Wasser (Ab/H_2O) und Anorthit/Wasser (An/H_2O) werden durch folgende Gleichungen wie-

dergegeben:

$$1000\ \ln\alpha(Ab/H_2O) = 2{,}91\cdot(10^6 \cdot T^{-2}) - 3{,}41$$

$$1000\ \ln\alpha(An/H_2O) = 2{,}15\cdot(10^6 \cdot T^{-2}) - 3{,}82$$

Diese Geraden und die vom An-Gehalt abhängigen Interpolationskurven sind in Abb.1 eingetragen. Die experimentell ermittelte Fraktionierung zwischen Natronfeldspat (Albit) und Anorthit stimmt mit der in der Natur gefundenen überein. In natürlichen Gesteinen unterscheiden sich Albit und Orthoklas nicht im Sauerstoffisotopenverhältnis. Die Experimente bestätigen diese Beobachtung.

Mit der gleichen experimentellen Methode (Kationenaustausch zwischen Kristall und einer wässerigen Salzphase) konnten O'Neil und Taylor (1969) auch das Isotopengleichgewicht zwischen Muskovit und Wasser bestimmen. Zwischen 400°C und 650°C ließen sie sowohl Paragonit als auch Kaolinit mit Alkalichloridlösung zu Muskovit reagieren.

Ähnlich wie bei den Feldspäten fanden sie zwischen Muskovit und Paragonit keine beobachtbaren Differenzen im $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis. Die Fraktionierung zwischen Muskovit und Wasser läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben (s.S. 73):

$$1000\ \ln\alpha\ (\text{Musk./Wasser}) = 2{,}38\cdot(10^6 \cdot T^{-2}) - 3{,}89$$

Die Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Quarz und Wasser ist mehrmals untersucht worden. O'Neil und Clayton (1964) verwandten amorphes Silicagel und überführten es in Gegenwart einer wässerigen NaF-Lösung in Quarz. 1972 veröffentlichten Clayton et al eine neue Verteilungskurve für das System Quarz/Wasser, die von der ursprünglichen stark abweicht. Clayton et al erhitzten ein mit Quarz und Wasser gefülltes Goldrohr in einem Temperaturgefälle. Das in der wässerigen Phase

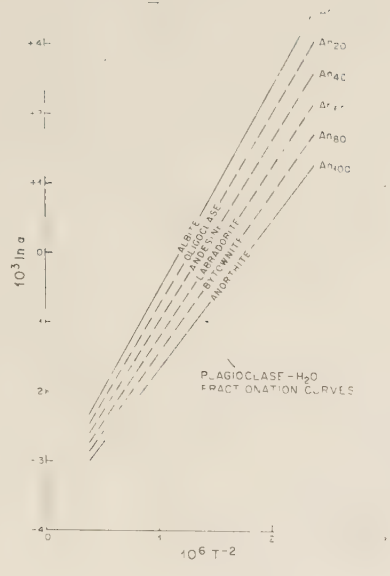


Abb. 1
Isotopenfraktionierung zwischen Plagioklas und Wasser. (O'Neil und Taylor 1967)

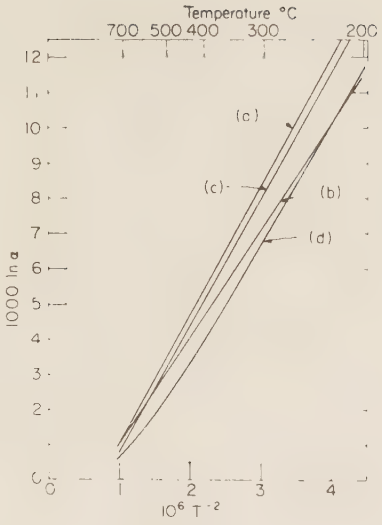


Abb. 2
Isotopenfraktionierung zwischen Quarz und Wasser. (a), Clayton und Epstein 1961; (b), O'Neil und Clayton 1964; (c), Taylor 1967; (d), Clayton et al 1972. (Clayton et al 1972)

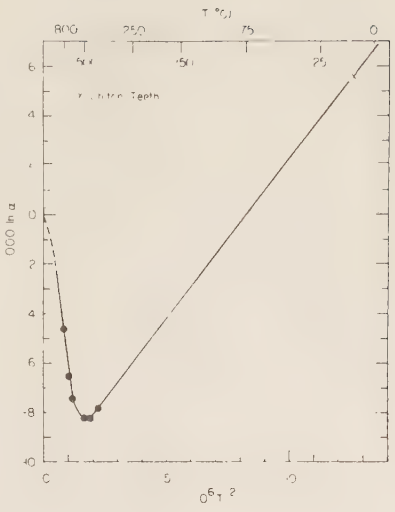


Abb. 3
Isotopenfraktionierung zwischen Magnetit und Wasser. (O'Neil und Clayton 1964)

schwach lösliche SiO_2 rekristallisierte - im Isotopengleichgewicht mit Wasser - an den kälteren Enden des Goldrohres. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen zur Isotopenverteilung zwischen Quarz und Wasser sind in Abb.2 zusammengefaßt.

O'Neil und Clayton untersuchten 1964 auch die Isotopenverlung zwischen Magnetit und Wasser. Die aus der Literatur zur Verfügung stehenden Daten zur Überprüfung dieser Kurve sind sehr dürftig. Die Veröffentlichung beschränkt sich auf die Mitteilung der Reaktionsgleichung

$$3\ FeCO_3 + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 3\ CO_2 + H_2$$

und die Abbildung der experimentell gewonnenen Fraktionierungskurve (Abb.3).

Alle Untersuchungen (ausgenommen das Calcit/Wasser-System bei tiefen Temperaturen) zur Bestimmung der Isotopenfraktionierung zwischen Mineral und Wasser wurden in Druckbomben vorgenommen. Die Substanzen befanden sich in beidseitig zugeschweißten Goldrohren.

3 Experimentelles

3.1 Hydrothermalversuche

Für die Untersuchungen unter hydrothermalen Bedingungen werden Druckbomben des Morey-Typs (Morey und Ingerson 1937) aus Stellit verwendet (Abb.4). Als Reaktionsraum ist eine Innenbohrung von 6 mm bzw. 8 mm Durchmesser vorgesehen. Die Innenbohrung dient zur Aufnahme eines Edelmetallrohres, das die Substanzen für die Isotopenaustauschreaktionen enthält.

Fast alle Versuche werden bei Wasserdrucken von etwa 1000 bar durchgeführt. Da die Isotopenverteilung druckunabhängig ist, sind genaue Bestimmungen des Drucks nicht nötig. Der Druck wird relativ hoch gewählt, um möglichst viel Wasser in die Edelmetallrohre einfüllen zu können. Der Wasserdruck im zugeschweißten Edelmetallrohr sowie im Reaktionsraum der Bombe muß nahezu gleich sein. Ein möglicher Überdruck in den Goldröhrchen (4mm Außendurchmesser; 0,1 mm Wandstärke) darf bis zu 15 atm betragen. Versuche dazu wurden im Trockenschrank durchgeführt.

Die zur Erzeugung eines bestimmten Wasserdrucks erforderlichen Wassermengen sind aus dem Volumen des Reaktionsraumes der Bombe bzw. des Edelmetallrohres nach Angaben von Holser und Kennedy (1959) berechnet worden. Die verschlossenen Druckbomben werden in Umluft- und Kammeröfen auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Temperaturmessung an der Bombe erfolgt mit PtRh10-Pt Thermopaaren. Die Thermospannungen werden mit einem Kompensationsschreiber registriert. In dem Temperaturbereich von 300°C bis 900°C kann die Temperatur auf $\pm$ 5°C angegeben werden (Hinrichsen 1966).

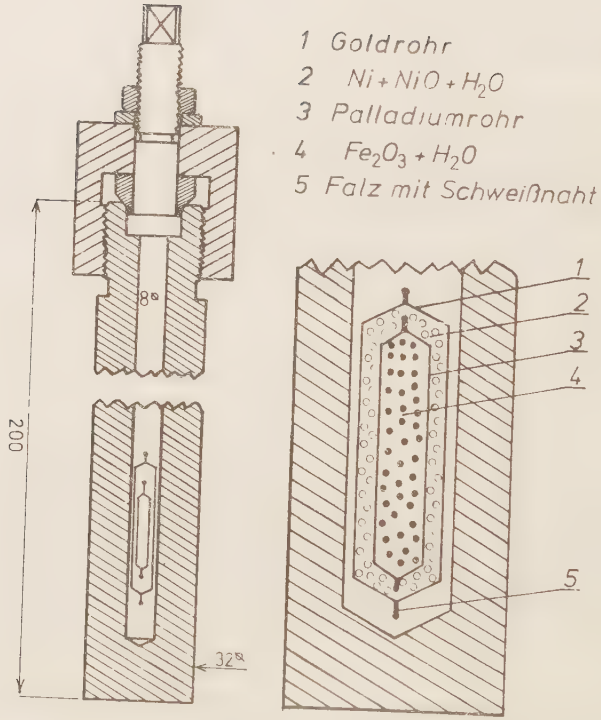


Abb. 4: Druckbombe für die hydrothermalen Untersuchungen (modifizierter Morey-Typ)

3.2 Magnetitdarstellung

Isotope werden zwischen einer fluiden Phase und einem Festkörper selbst bei feinster Pulverisierung gar nicht oder unvollständig ausgetauscht. Durch den Mechanismus der Festkörperdiffusion ist das Isotopengleichgewicht auch bei hohen Temperaturen nur unvollkommen zu erreichen. Wenn die festen Phasen allerdings gleichzeitig rekristallisieren, läuft der Isotopenaustausch mit meßbarer Geschwindigkeit ab, wie aus den Untersuchungen anderer Autoren hervorgeht (s.S.*13 ff*).

Ein anderer Weg wurde in dieser Arbeit bei der Gleichgewichtseinstellung im System Magnetit/Wasser beschritten:

Eugster führte 1957 die sog. "festen Puffer" in die experimentelle Petrologie ein. Dies sind Substanzgemische, die in Abhängigkeit von der Temperatur einen bestimmten Sauerstoffpartialdruck aufrechterhalten. Ein bekannter Puffer ist z.B. eine innige Mischung von feinpulverisiertem Eisen und Magnetit. Erhitzt man dieses Gemisch, stellt sich entsprechend der Reaktion

$$3/2\ Fe + O_2 \rightleftharpoons 1/2\ Fe_3O_4$$

ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck ein. Kennt man die Reaktionsenthalpie $\triangle G$ in Abhängigkeit von T, dann kann man den Sauerstoffpartialdruck angeben. Für die oben genannte Reaktion findet man in der Literatur

$$\triangle G = -133900 + 41{,}1\ T \qquad (298^{\circ}C \text{ bis } 830^{\circ}C)$$

und mit

$$\ln Kp = \frac{\triangle G}{RT} \qquad Kp = P_{O_2}$$

$$\log P_{O_2}\ (atm) = -(29260/T) + 8{,}980$$

Die Kurve e in Abb.5 stellt diesen Zusammenhang graphisch dar.

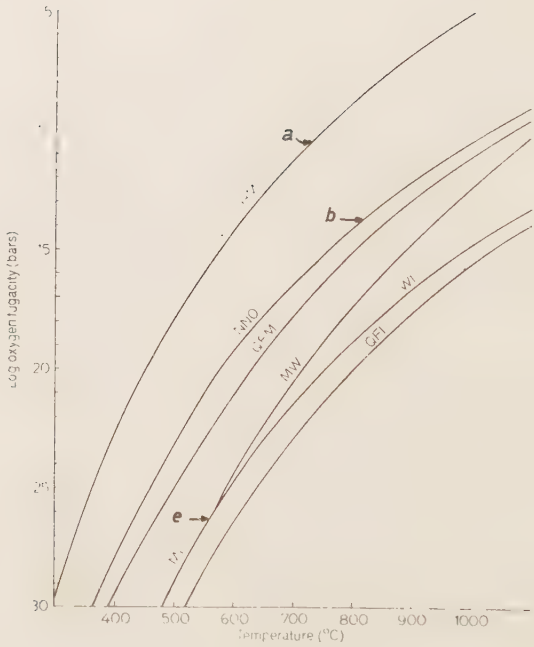


Abb. 5: Puffergleichgewichte nach Eugster und Wones (1962)

Erläuterung: H=Hämatit, M=Magnetit, N=Nickel, NO=Nickeloxid, Q=Quarz, F=Forsterit, W=Wüstit, I=Eisen

Stört man den Gleichgewichtszustand des Systems dadurch, daß man bei konstanter Temperatur den Sauerstoffpartialdruck künstlich erhöht, wird sich Magnetit auf Kosten des Eisens bilden. Erniedrigt man den Sauerstoffpartialdruck, wird Ei-

sen auf Kosten des Magnetits entstehen. Wird mehr oder weniger Sauerstoff angeboten als dem Gleichgewichtspartialdruck entspricht, etwa durch eine gleichzeitig ablaufende sauerstofffliefernde oder sauerstoffverbrauchende Reaktion, so wird Eisen vollständig in Magnetit oder Magnetit vollständig in Eisen umgewandelt. Ist eine Phase des Puffers verbraucht, verliert dieser seine regelnde Funktion. In Abb.5 sind weitere Gleichgewichtskurven von Systemen eingetragen, die als Puffer verwendet werden.

Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist Kurve a, die die Phasenlinie für das System Hämatit (Fe_2O_3) im Gleichgewicht mit Magnetit darstellt:

$$3\ Fe_2O_3 \rightleftharpoons 2\ Fe_3O_4 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \qquad (7)$$

Oberhalb dieser Phasenlinie ist nur Hämatit, unterhalb nur Magnetit stabil.

Die Reaktion (Gleichung (7)) wurde zur Darstellung des Magnetits gewählt. In den Druckbomben wandelt sich aber Hämatit nicht freiwillig in Magnetit um. Dazu ist notwendig, daß man den Sauerstoff ständig aus dem Gleichgewicht entfernt. Dazu wird ein Puffer benutzt. Um obige Reaktion von links nach rechts ablaufen zu lassen, ist jeder Puffer geeignet, der unterhalb der Magnetit-Hämatit-Kurve liegt. Aus noch näher anzugebenden Gründen ist ein Nickel-Nickeloxid-Puffer verwendet worden (Kurve b).

Da letztlich die Verteilung der Sauerstoffisotope zwischen Magnetit und Wasser interessiert, muß die Umbildung von Hämatit in Magnetit in Anwesenheit von Wasser erfolgen. Der nach Gleichung (7) durch das System Fe_2O_3/Fe_3O_4 für eine bestimmte Temperatur festgelegte Sauerstoffpartialdruck kontrolliert über die Gleichgewichtskonstante Kp der Reaktion $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}\ O_2$ den Wasserstoffpartialdruck.

Es gilt:

$$(Kp)_T = \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$$

Für den im System herrschenden Wasserstoffpartialdruck folgt

$$P_{H_2} = P_{H_2O} \, (Kp)_T \cdot \sqrt{\frac{1}{P_{O_2}}} \, .$$

Mit $P_{H_2O} = 1$ at, $(Kp)_{600^oC} = 10^{-12}$ $at^{1/2}$ und $P_{O_2} = 10^{-14}$ at (s.Abb.5) ermittelt man für das Hämatit-Magnetit-Gleichgewicht bei 600°C

$$P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-12} \cdot \sqrt{\frac{1}{10^{-14}}} \text{ at} = 10^{-5} \text{ at.}$$

Der Wasserstoffpartialdruck ist um viele Größenordnungen höher als der Sauerstoffpartialdruck. Bei Anwesenheit von Wasser lautet die Reaktion für die Darstellung von Magnetit:

$$3 \, Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2 \, Fe_3O_4 + H_2O \qquad (8)$$

Um nach dieser Reaktion Magnetit zu erhalten, werden etwa 100 mg Hämatit und 200 mg bis 250 mg Wasser in einem beidseitig verschweißten Palladiumrohr (3 mm Außendurchmesser; 0,1 mm Wandstärke) zur Reaktion gebracht. Der zur Reduktion erforderliche Wasserstoff wird dem System mittels eines Nickel-Nickeloxid-Puffers ($Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + H_2$) über die wasserstoffdurchlässige Palladiumwand zugeführt. Dazu befindet sich das Palladiumrohr in einem beidseitig verschlossenen Goldrohr (4 mm Außendurchmesser; 0,1 mm Wandstärke), das mit Nickel, Nickeloxid und Wasser teilweise gefüllt ist (Abb.4). Wie aus Abb.5 ersichtlich, hat der Hämatit bei jeder Temperatur einen höheren Sauerstoffpartialdruck als der Nickel-

Nickeloxid-Puffer. Dies bedeutet, daß der Wasserstoffpartialdruck im Goldrohr höher ist als der Wasserstoffpartialdruck im Palladiumrohr. Deshalb diffundiert der Wasserstoff in Richtung des Konzentrationsgefälles in das innere System. Hier reagiert Wasserstoff und Hämatit zu Magnetit und Wasser. Außer Hämatit wurde gelegentlich Eisen zur Magnetiterzeugung herangezogen:

$$3\ Fe + 4\ H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2 \qquad (9)$$

Diese Reaktion läuft in der eingetragenen Richtung nur dann ab, wenn man Puffer verwendet, die über der Kurve e in Abb.5 liegen. Auch hier ist ein Nickel-Nickeloxid-Puffer verwendet worden.

Edelmetallrohre aus Gold und Palladium wurden aus folgenden Gründen gewählt:
Gold ist selbst bei hohen Temperaturen sauerstoffundurchlässig und nur mäßig durchlässig für Wasserstoff. Das Gesamtsystem ist nach außen, d.h. gegen das Bombeninnere, abgeschlossen. Palladium wurde wegen seiner guten Durchlässigkeit für Wasserstoff gewählt.

An Stelle von Palladium (auch Platin ist verwendbar) sind bisher in der experimentellen Petrologie Silber oder neuerdings auch Palladium-Silber-Legierungen benutzt worden. Silber wird bei höheren Temperaturen merklich sauerstoffdurchlässig. Für Isotopenbilanzrechnungen muß aber das innere System bezüglich des Sauerstoffs abgeschlossen sein. Daher ist Silberrohr für Isotopenaustauschreaktionen nicht geeignet.

3.3 Aufschlußmethoden

Isotopenhäufigkeitsmessungen mit einer Genauigkeit von 0,1 pro mille (s.u.) können in Massenspektrometern nur an gasförmigen Proben durchgeführt werden. Es ist deshalb nötig, den Sauerstoff aus Oxiden, Silikaten, Karbonaten etc. quantitativ in gasförmige Sauerstoffverbindungen zu überführen. Im Laufe der letzten 20 Jahre sind dafür einige Verfahren beschrieben worden (Baertschi und Silverman 1951; Baertschi und Schwander 1952; Taylor und Epstein 1962; Clayton und Mayeda 1963). Prinzipiell wurden dabei zwei Wege beschritten:

a) Umsetzung durch Reduktion
Das fein pulverisierte Silikat oder Oxid wird mit Kohlepulver innig vermischt und in Graphittiegeln bei Temperaturen um 2000°C in Carbide und Kohlenmonoxid überführt. Das freigesetzte Kohlenmonoxid wird katalytisch in CO_2 umgewandelt

$$2\ CO \longrightarrow CO_2 + C$$

b) Umsetzung durch Oxydation
Da allein Fluor ein höheres Oxydationspotential als Sauerstoff hat, verlaufen diese Reaktionen nur mit Fluor bzw. mit Cobalttrifluorid, Silberdifluorid oder einem Halogenpolyfluorid quantitativ. Die Umsetzungen bei 400°C bis 700°C liefern Fluoride und elementaren Sauerstoff. Dieser wird an einem heißen Kohlestab in CO_2 überführt.

Da die Reduktionsmethode apparativ weniger aufwendig ist, neigt man dazu, dieser den Vorrang zu geben. Leider hat sich aber gezeigt, daß sie in einigen Fällen keine reproduzierbaren Ergebnisse liefert. So schwanken die Sauerstoffausbeuten bei Mineralen, die Alkali- und Erdalkalimetalle enthalten, zwischen 50% und 80%. Dies würde wenig besagen, wenn nicht die begleitenden Isotopenfraktionierungen ebenfalls stark schwankten. Abgesehen davon entstehen durch die hohe Umset-

zungstemperatur Beschränkungen. So kann Quarz nur zu maximal 97% umgesetzt werden, da der Rest als SiO sublimiert und sich an kalten Wandungen niederschlägt. Dies bedingt einen relativ hohen Fehler (Clayton und Mayeda 1963).

Minerale mit OH-Gruppen haben einen Teil des gebundenen Sauerstoffs lange vor Erreichen der Reaktionstemperatur abgegeben und liefern somit falsche Werte. Wir haben deshalb der Oxydationsmethode, und hier speziell der Fluorierungsmethode, mit Brompentafluorid (BrF_5) den Vorzug gegeben. Gegenüber Fluor als Oxydationsmittel hat Brompentafluorid folgende Vorteile:

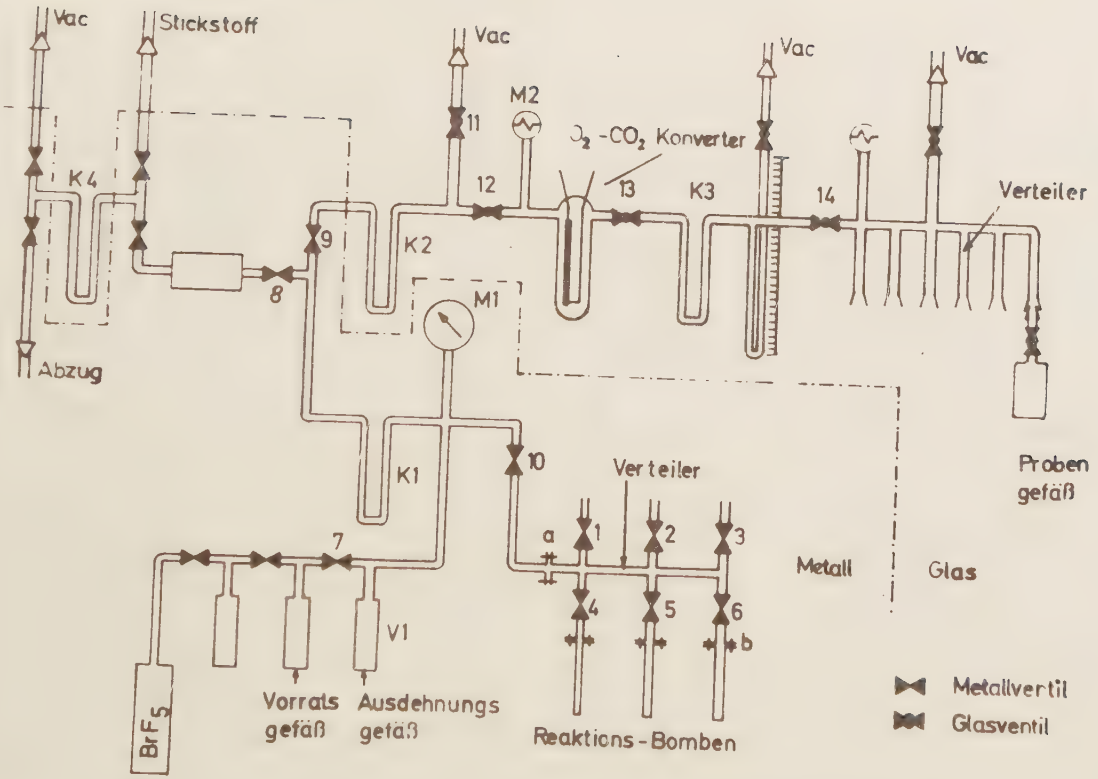
1. BrF_5 ist flüssig, man braucht keine Fluor-Hochdruck-Flaschen und die Handhabung ist somit ungefährlich.

2. Man kann BrF_5 leicht rektifizieren. Im Handel käufliches Fluor enthält etwa 1% Sauerstoff.

3. Einige Minerale, wie Magnetit, Granat und Olivin, die sich merkwürdigerweise mit Fluor nicht vollständig umsetzen, reagieren mit BrF_5 quantitativ.

3.3.1 Aufschluß von Oxiden und Silikaten

Die Aufbereitungsapparatur ist in Abb.6 dargestellt. Der Teil über der strichpunktierten Linie ist aus Glas, der darunter aus Metall gefertigt. Anhand eines Aufschlusses soll der Reaktionsablauf erläutert werden. Die mit BrF_5 bei 600°C ausgeheizten 6 Reaktionsbomben aus reinem Nickel (äußerer Durchmesser 3/4"; Wandstärke 1 mm; Inhalt 60 ccm) werden evakuiert, die Ventile 1 - 6 geschlossen, die Verbindung an der Stelle a gelöst und die Bomben in einen mit Phosphorpentoxid getrockneten Handschuhkasten gestellt. Nach etwa 12 Stunden Wartezeit



bb. 6 Apparatur zur Gewinnung des Sauerstoffs aus Mineralen und Wasser

wird jedes einzelne Reaktionsgefäß an der Stelle b vom Verteiler gelöst, die trockenen Fluoride des letzten Versuchs entfernt, neu (30-40 mg Substanz) gefüllt und sofort wieder fest verschlossen. Sämtliche Verbindungsstücke an der Apparatur und an den 6 Reaktionsbomben müssen oft bewegt werden. Dafür werden Flansche der Firma Crawford ("Swagelok tube fittings") benutzt, die mit einem Gabelschlüssel schnell und leicht vakuumdicht verschlossen werden können.

Das Belüften der evakuierten Bomben mit getrockneter Luft ist nötig, weil die bei hoher Temperatur sich mit BrF_5 bildenden und an der Bombenwand haftenden Nickelfluoride hygroskopisch sind. Ohne diese Vorkehrung wird das adsorbierte Wasser beim nächsten Versuch mit umgesetzt und der Meßwert fehlerhaft. Die anderen Teile der Metallapparatur bestehen aus Monel, Inconel, Kupfer und V2A.

Der beschickte Bombensatz wird an die Apparatur angeflanscht, evakuiert und zur Beseitigung von Wasserspuren vorfluoriniert. Jetzt erst beginnt die Füllung mit Brompentafluorid im Überschuß. Öffnet man Ventil 7, strömt BrF_5 in das Ausdehnungsgefäß und die Leitungen bis zu den geschlossenen Ventilen 1 bis 6 und 8 und 9. Das Manometer M1 zeigt den Dampfdruck von BrF_5 an (bei 25°C 390 Torr). Jetzt schließt man Ventil 7, öffnet eines der Bombenventile 1 bis 6 und kondensiert das Gas in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Bombe. Anschließend wird jede Bombe auf 600°C erhitzt.

Die folgenden Gleichungen zeigen einige typische Reaktionen von Brompentafluorid mit einem Silikat, einem Oxid u. Wasser:

$$KAlSi_3O_8 + 8\ BrF_5 \longrightarrow KF + AlF_3 + 3\ SiF_4 + 8\ BrF_3 + 4\ O_2 \qquad (10)$$

$$2\ Fe_3O_4 + 9\ BrF_5 \longrightarrow 6\ FeF_3 + 9\ BrF_3 + 4\ O_2 \qquad (11)$$

$$2\ H_2O + 2\ BrF_5 \longrightarrow 4\ HF + 2\ BrF_3 + O_2 \qquad (12)$$

Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs sind außer Sauerstoff alle bei der Reaktion entstandenen Verbindungen fest (Partialdruck des flüssigen Sauerstoffs bei -196°C 120 Torr). Um den Sauerstoff rein zu gewinnen, kühlt man die Bomben nach der Reaktion auf -196°C ab und läßt dann den Sauerstoff bis zum Ventil 9 expandieren (Ventil 7, 8, 9 geschlossen; Ventil 10 und ein Bombenventil offen). Jetzt öffnet man vorsichtig Ventil 9 und läßt das Gas in den CO_2-Konverter strömen (Ventil 11 und 13 geschlossen; Ventil 12 offen). Dieser besteht aus einem zylindrischen Gefäß mit zwei Glas-Metalldurchführungen, an die Golddrähte angelötet sind. Sie bilden die Zuführungen zu einem Kohlestab (spektralrein), der durch Widerstandheizung auf ungefähr 600°C erhitzt wird. Das mittels Hexachlorplatinsäure auf den Kohlestab aufgebrachte fein verteilte Platin katalysiert die Reaktion

$$O_2 + C \longrightarrow CO_2 \qquad (13)$$

Das entstehende Kohlendioxid wird an den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Wänden des Konverters ausgefroren. Evtl. entstehendes CO, das nicht kondensiert, verbleibt im Gleichgewicht und wird so letztlich auch in CO_2 überführt. Der mit Ventil 9 regelbare Druck im Konverter wird bei 0,5 Torr gehalten. Das Pirani-Meßgerät M2 dient zur Kontrolle.

Wenn die Umwandlung gemäß Gleichung (13) beendet ist, muß der Druck auf einen mit dem Pirani-Manometer nicht mehr meßbaren Anteil zurückgehen. Anderenfalls waren die Reaktionsbomben undicht.

Die Kühlfallen K1 und K2 sind Sicherheitskühlfallen, die aus den Reaktionsbomben mitgerissene Anteile anderer Gase abfangen sollen. Nach Beendigung der Reaktion (Gleichung (13)) wird Ventil 12 geschlossen und das Gas in die Kühlfalle K3

überführt. Mit einem einfachen Quecksilber-Manometer wird hier die Reaktionsausbeute mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,02 ml gemessen (Ventil 13, 14 geschlossen). Die ermittelte Ausbeute liegt bei mehr als 100 Magnetiten zwischen 99 und 103%.

In Abb.6 sieht man links oben die Einrichtungen für die Beseitigung von überschüssigem Brompentafluorid. Da BrF_5 an der Luft selbstentzündlich ist, schickt man es durch einen mit Kaliumbromid gefüllten Zylinder, in dem folgende Reaktion abläuft:

$$5\ KBr + BrF_5 \longrightarrow 5\ KF + 3\ Br_2.$$

Das Brom wird in der Kühlfalle K4 gesammelt. Die gesamte Apparatur kann mit einer Pumpenkombination, bestehend aus einer zweistufigen rotierenden Vorpumpe und einer Quecksilberdiffusionspumpe mit Kühlfalle für flüssigen Stickstoff, auf ein Endvakuum von 10^{-5} Torr leergepumpt werden.

Die beschriebene Apparatur ist im wesentlichen von Clayton und Mayeda (1963) entwickelt worden. Neu ist die Art des Sauerstofftransports durch eine Kryopumpe (mit Stickstoff gekühlter Konverter). Clayton und Mayeda benutzten Töpler-Pumpen.

3.3.2 Gewinnung des Sauerstoffs aus Wasser

Das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis einer größeren Wassermenge kann man nach einer seit längerem bekannten Methode auf indirektem Wege bestimmen. Dazu überschichtet man in einem Rundkolben 20 ml H_2O mit etwa 20 ml CO_2-Gas. Das Gleichgewicht der Reak-

tion

$$C^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftharpoons C^{18}O_2 + H_2{}^{16}O$$

mit $$K = \frac{\left({}^{18}O/{}^{16}O\right)_{CO_2}}{\left({}^{18}O/{}^{16}O\right)_{H_2O}} = 1{,}0407 \pm 0{,}003 \quad \text{bei } 25^{\circ}C$$

hat sich nach zwei Tagen eingestellt. Das Sauerstoffisotopenverhältnis des zurückgewonnenen CO_2 wird gemessen, das ${}^{18}O/{}^{16}O$-Verhältnis des Wassers berechnet. Diese Methode ist experimentell aufwendig und liefert ungenaue Meßwerte, so daß Wiederholungsmessungen nötig sind. Hinzu kommt, daß kleine Wassermengen, wie sie in Hydrothermalversuchen anfallen, auf diese Art nicht gemessen werden können. Deshalb haben wir uns entschlossen, das ${}^{18}O/{}^{16}O$-Verhältnis des Wassers direkt zu messen.

Das Wasser wird in Glaskapillaren eingeschlossen, die Enden verschmolzen und die Kapillaren dann in einem evakuierten Glaszylinder mit einer von außen magnetisch betätigten Vorrichtung zertrümmert. Das freigesetzte Wasser wird in einer Nickelbombe des beschriebenen Typs ausgefroren und mit BrF_5 umgesetzt.

Diese Methode liefert falsche Meßwerte, wenn Wassermengen in die Kapillaren eingeschlossen werden, die kleiner als 0,08 ml sind. Je geringer die Wassermenge ist, desto leichter wird der durch die Reaktion freigesetzte Sauerstoff (Tab.1). Die Sauerstoffausbeute sinkt bei kleinen Mengen merklich. Wahrscheinlich haftet ein Teil des Wassers an den Wänden der Leitwege zur Reaktionsbombe, wobei bevorzugt $H_2{}^{18}O$ adsorbiert wird.

Tab. 1: Verschiedene Mengen eines Wassers mit $\delta(H_2O)$ = -25,5°/oo wurden gemessen

H_2O in der Kapillare	δ-Wert	Sauerstoff-ausbeute [%]
0,1 ml	-25,5°/oo	nicht meßbar (zuviel O_2)
0,07 ml	-27,3°/oo	nicht meßbar (zuviel O_2)
0,04 ml	-36,1°/oo	90
0,03 ml	-45,0°/oo	78

Aus diesem Grunde wählten wir einen dritten Weg. Mit Hilfe einer kalibrierten Tuberkulin-Spritze wird ein Tropfen Wasser in ein einseitig verschlossenes Silberrohr (15 mm lang; 3 mm Außendurchmesser; 0,1 mm Wandstärke) gefüllt und dieses dann zugeschweißt. Durch einen langen Falz am Silberrohr, mit extrem kurzen Schweißzeiten und Kühlung in Eiswasser, wird erreicht, daß kein H_2O verdampft. Die so vorbereiteten Wasserproben werden in einer der beschriebenen Reaktionsbomben auf 400°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird das Röhrchen zum Platzen gebracht. Die Umsetzung ist in wenigen Minuten quantitativ vollzogen. Die so erzielten Wasserwerte zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung und liegen in der Reproduzierbarkeit bezüglich der δ-Werte bei 0,1°/oo (s.S. *45*). Damit wurde ein Verfahren entwickelt, das die erforderliche Genauigkeit gewährleistet.

Der Vorteil der zuletzt beschriebenen Methode ist, daß keine zusätzlichen Einrichtungen für den Wasseraufschluß notwendig sind.

3.3.3 Aufschluß des Standards

Das Isotopenverhältnis $^{18}O/^{16}O$ in Mineralen wird als relative Abweichung von der Zusammensetzung eines Standards angegeben. Es ist daher für jedes Labor notwendig, einen Standard zur Verfügung zu haben, der sein Isotopenverhältnis im Laufe der Zeit nicht ändert und der jederzeit schnell hergestellt werden kann. Da die massenspektrometrischen Vergleichsmessungen an Kohlendioxid durchgeführt werden, muß der Standard ein CO_2-Gas sein. Das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis des Standards sollte dem $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis natürlicher Minerale nahekommen. Wir haben einen Karbonatit vom Kaiserstuhl gewählt. Nach der von Mc Crea (1950) entwickelten Phosphorsäure-Methode wird dieser aufgeschlossen und das entstehende CO_2 als Standard verwendet.

Diese Methode zeichnet sich durch Einfachheit bei bester Reproduzierbarkeit aus. Man benötigt ein Reaktionsgefäß aus Glas mit einem seitlich angeschmolzenen Stutzen für die Aufnahme 100%iger Phosphorsäure (Abb.7). In dieses Gefäß wiegt man auch die Karbonate ein. Über einen Schliff wird das Reaktionsgefäß mit der Apparatur verbunden (Abb. 6), leergepumpt, der Hahn 15 geschlossen und die Reaktion durch Kippen des Gefäßes eingeleitet. Die nach folgendem Schema ablaufende Reaktion

$$CaCO_3 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O + CO_2$$

setzt nur zwei Drittel des Sauerstoffs in Form von CO_2 frei.

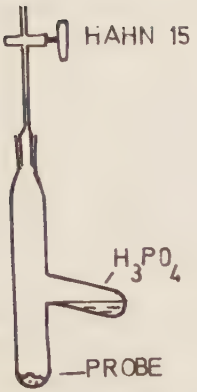


Abb. 7: Gefäß für den Aufschluß von Karbonaten

Die Fraktionierung zwischen freigesetztem Kohlendioxid und ursprünglichem Karbonat ist bei 25°C $\alpha = 1{,}01008$. Mit $1000 \ln \alpha = \Delta(CO_2/CaCO_3)$ besagt dies, daß Kohlendioxid gegenüber Karbonat um 10,08°/oo an ^{18}O angereichert ist. Die Reaktion ist nach einer Stunde beendet.

Das Kohlendioxid liegt im δ-Wert 17°/oo über standard mean ocean water und damit in der Größenordnung von magmatisch vorkommenden Quarzen und Feldspäten (s.S.*102*).

3.4 Massenspektrometrische Untersuchungen der Isotopenhäufigkeit

Die in der Natur beobachteten Sauerstoff-Fraktionierungen liegen in der Größenordnung pro mille. Bei 600°C ist z.B. der Quarz gegenüber Magnetit um 1,4°/oo angereichert, Alkalifeldspat gegenüber einem intermediären Plagioklas aber nur um 0,5°/oo. Bei hohen Temperaturen werden diese Differenzen kleiner. Die geforderten Genauigkeiten von 0,1°/oo können

nur massenspektrometrisch und so nur als Vergleichsmessungen gegen einen Standard ermittelt werden.

Für die Untersuchungen von Isotopenhäufigkeiten steht ein im Mineralogischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn gebautes einfach-fokussierendes 60^{o} Sektorfeldmassenspektrometer (Nier 1947; Mc Kinney et al 1950) zur Verfügung. Aufbau und Meßanordnung sind in Abb.8 dargestellt.

An die fünf Schliffe des Verteilers werden Probengefäße mit den zu messenden CO_2-Gasen angeschlossen. Der Raum darüber wird evakuiert und Probengas und Standardgas in den dafür vorgesehenen Vorratsbehältern ausgefroren. Das Volumen der Vorratsbehälter kann durch quecksilbergefüllte Federbälge von 0,1 ml bis 10 ml verändert werden. Von hier strömt das Gas über zwei Stahlkapillaren mit einer Länge von 1 m und einem Innendurchmesser von 0,1 mm über ein Doppelumschaltventil in die Ionenquelle.

Das aus vier Kugelschliffventilen bestehende Doppelumschaltventil läßt entweder nur das Probengas oder nur das Standardgas in die Ionenquelle strömen, während gleichzeitig das andere Gas von der Diffusionspumpe 2 abgesaugt wird. Auf diese Weise erhält man für beide Gase immer gleiche Strömungsbedingungen und beim Umschalten keine Verzögerungen.

Die eingezeichneten Drosselventile reduzieren den Druck von 200 Torr im Vorratsgefäß auf einige 10^{-5} Torr in der Ionenkammer. Dazu werden die Stahlkapillaren auf der Hochvakuumseite zusammengedrückt.

In der Ionenkammer wird ein Teil der Moleküle durch Elektronenstoß ionisiert und durch ein starkes elektrisches Extraktionsfeld in Richtung auf den Magneten beschleunigt, hier nach ihrer Masse (besser nach m/e) getrennt und von den Auf-

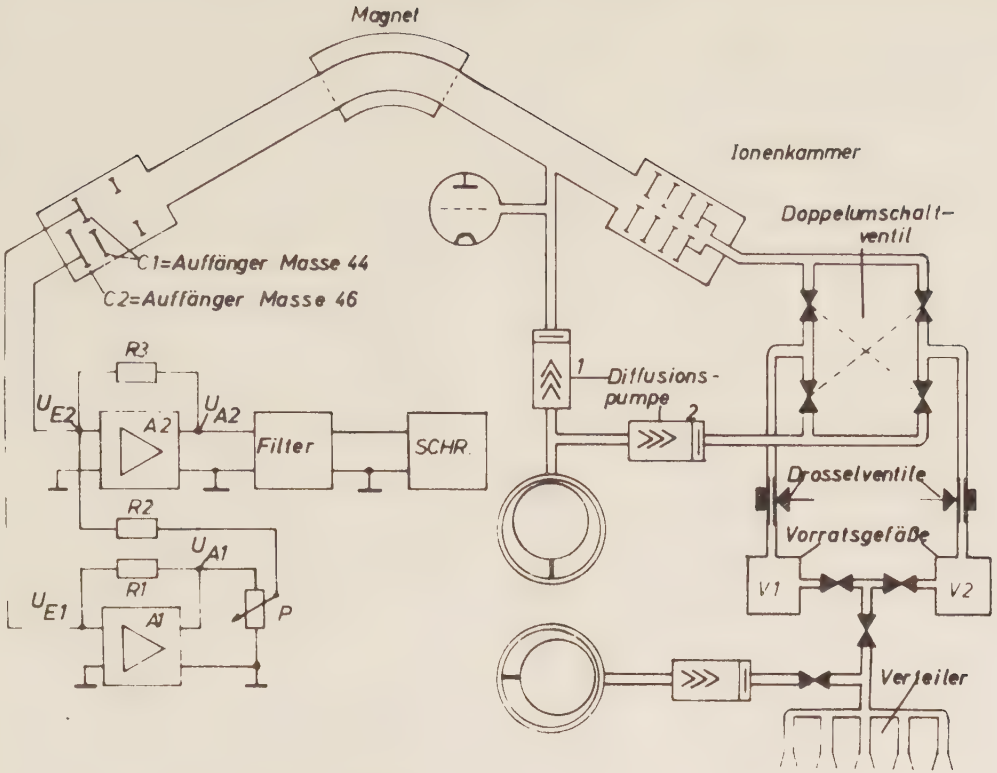


Abb. 8 Massenspektrometer mit Einlaßteil und Meßeinheit

fängern C_1 und C_2 gesammelt. Das Verhältnis der Ionenströme der

Masse 46 ($^{12}C\ ^{16}O\ ^{18}O$)

zur

Masse 44 ($^{12}C\ ^{16}O\ ^{16}O$)

I_{46}/I_{44} ist ein Maß für das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis des eingelassenen Gases. Die Messung dieses Ionenstromverhältnisses geschieht nach getrennter Verstärkung der beiden Ströme durch einen Nullabgleich.

Für einen vollständig gegengekoppelten Rechenverstärker (Verstärker A1) gilt nach der Knotenregel:

$$U_{E1} = I_{44} \cdot R_1 - U_{A1} = I_{44} \cdot R_1 - G \cdot U_{E1}$$

$$U_{E1} = \frac{I_{44} \cdot R_1}{1+G} \text{ und } -U_{A1} = G \cdot U_{E1} = I_{44} \cdot R_1 \frac{G}{G+1}$$

Bei sehr hohen Verstärkungen (Leerlaufverstärkung $G > 10^4$) wird $-U_{A1} = I_{44} \cdot R_1$, d.h. der Ionenstrom fließt gar nicht mehr in den Verstärker, sondern um diesen herum. Die Ableitung zeigt, daß U_{A1} nur von R_1 und nicht mehr von der Verstärkung abhängig ist. Verschiebungen von Röhren- und Transistorarbeitspunkten und Schwankungen der Betriebsspannungen haben keinen Einfluß mehr.

Mit $R_1 = 10^{10}\,\Omega$ und $I_{44} = 10^{-9}$ A wird $U_{A1} = -10$ V. Dieser Spannungsabfall liegt ebenfalls über dem vierstufigen Präzisionsspannungsteiler P. In gleicher Weise erzeugt der Ionenstrom der Masse 46 eine Ausgangsspannung U_{A2} am Verstärker:

$$U_{A2} = -I_{46} \cdot R_3 = -4 \cdot 10^{-12}\ A \cdot 9 \cdot 10^{11}\,\Omega = -3{,}6\ V$$

Die Kompensation besteht darin, daß man die Ausgangsspannung des Verstärkers A2 gleich Null macht. Dies geschieht dadurch, daß man einen ablesbaren Bruchteil der negativen Spannung U_{A1} von P abgreift und über R_2 auf den positiven Eingang von A2 gibt. Kompensation tritt gerade dann ein, wenn der gesamte Ionenstrom der Masse 46 über R_2 und P zur Erde abfließt:

$$x \cdot U_{A1} = - R_2 \cdot I_{46} = U_{A3},$$

wobei $R_2/P > 10^6$ und $x = U_{A3}/U_{A1}$

x ist das Spannungsteilerverhältnis bzw. das eingestellte Widerstandsverhältnis am Spannungsteiler P.

R_3 ist im Kompensationsfall wirkungslos. Der Abgleich wird von einem Kompensationsschreiber angezeigt. Für das Verhältnis der Ionenströme kann man im Kompensationsfall schreiben:

$$\frac{I_{46}}{I_{44}} = \frac{\frac{- x \; U_{A1}}{R_2}}{\frac{- U_{A1}}{R_1}} = x \cdot \frac{R_1}{R_2}$$

Läßt man zuerst das Standardgas und anschließend das Probegas in die Ionisationskammer strömen, so gilt bei jeweiligem Nullabgleich:

$$\left(\frac{I_{46}}{I_{44}}\right)_{\text{Standard}} = x_{ST} \cdot \frac{R_1}{R_2} \text{ und } \left(\frac{I_{46}}{I_{44}}\right)_{\text{Probe}} = x_{PR} \cdot \frac{R_1}{R_2} \qquad (14)$$

PR = Probe
ST = Standard

Leider entsprechen die Ionenstromverhältnisse I_{46}/I_{44} nicht genau den in den Proben vorliegenden Massenverhältnissen m_{46}/m_{44}, so daß Absolutmessungen des $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisses mit größeren Fehlern behaftet sind. Dies ist die Folge einer Isotopenverschiebung im Ionisationsraum: Das leichtere Isotop wird schneller abgepumpt, so daß sich das schwerere relativ anreichert. Hinzu kommt, bedingt durch den Elektromagneten zur Elektronenstrahlfokussierung, eine leichte Massendiskriminierung. Diese macht sich umso stärker bemerkbar, je kleiner das Extraktionsfeld ist. Das Ionenstromverhältnis I_{46}/I_{44} ist daher zahlenmäßig nicht gleich dem Sauerstoffisotopenverhältnis der Substanz, sondern unterscheidet sich um einen Faktor k.

$$\left(^{18}O/^{16}O\right) = k \left(I_{46}/I_{44}\right)$$

Diese Beziehung gilt bei sonst gleichen Bedingungen für beide abwechselnd eingelassenen Gase von Probe und Standard. Bei Relativmessungen werden dennoch die richtigen Abweichungen vom Sauerstoffisotopenverhältnis des Standardgases ermittelt, da der Faktor k herausgekürzt werden kann:

$$\delta = \frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{PR} - \left(^{18}O/^{16}O\right)_{ST}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{ST}} = \frac{k \left(I_{46}/I_{44}\right)_{PR} - k \left(I_{46}/I_{44}\right)_{ST}}{k \left(I_{46}/I_{44}\right)_{ST}}$$

$$\delta = \frac{\left(I_{46}/I_{44}\right)_{PR} - \left(I_{46}/I_{44}\right)_{ST}}{\left(I_{46}/I_{44}\right)_{ST}}$$

Mit Gleichung (14) folgt dann:

$$\delta = \frac{x_{PR} - x_{ST}}{x_{ST}}$$

Die relative Abweichung von einem Standard kann direkt aus dem an P eingestellten Widerstandsverhältnis ermittelt werden. Um die Messung genauer und schneller durchführen zu können, kompensiert man Probe und Standard grob bis auf einen Rest von wenigen Millivolt am Ausgang des Verstärkers A2. Zur endgültigen Bestimmung des $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisses wird das Schreiber-Diagramm ausgewertet. Dazu muß der Ausschlag des Schreibers geeicht werden. Dies ist für ein Diagramm durchgeführt (Abb.9). Die Signale gehören zu Spannungsteilerverhältnissen von

$$\frac{U_{A3}}{U_{A1}} = 0{,}3150 \qquad \text{und} \qquad \frac{U_{A3}}{U_{A1}} = 0{,}3130$$

Die Zahlenwerte an den Signalen sind die zugehörigen Ionenstromverhältnisse, z.B.

$$\frac{I_{46}}{I_{44}} = \frac{U_{A3}/R_2}{U_{A1}/R_1} = 0{,}003150$$

mit

$$\frac{U_{A3}}{U_{A1}} = 0{,}3150$$

$$R_1 = 10^{10}\,\Omega$$

$$R_2 = 10^{12}\,\Omega$$

Ändert man das Ionenstromverhältnis um $2 \cdot 10^{-5}$ (von 0,003150 auf 0,003130), so hat dies einen Schreiberausschlag von 10,85 cm zur Folge (im 12 mV-Bereich). Ein Schreiberausschlag von 1 mm zeigt dann noch eine Änderung des Ionenstromverhältnisses von $1{,}84 \cdot 10^{-7} = 0{,}18$ ppm an. Drückt man die Meßgenauigkeit in pro mille aus, so folgt

$$\frac{1{,}84 \cdot 10^{-7}}{0{,}003140} = 0{,}058\,^{o}/_{oo}$$

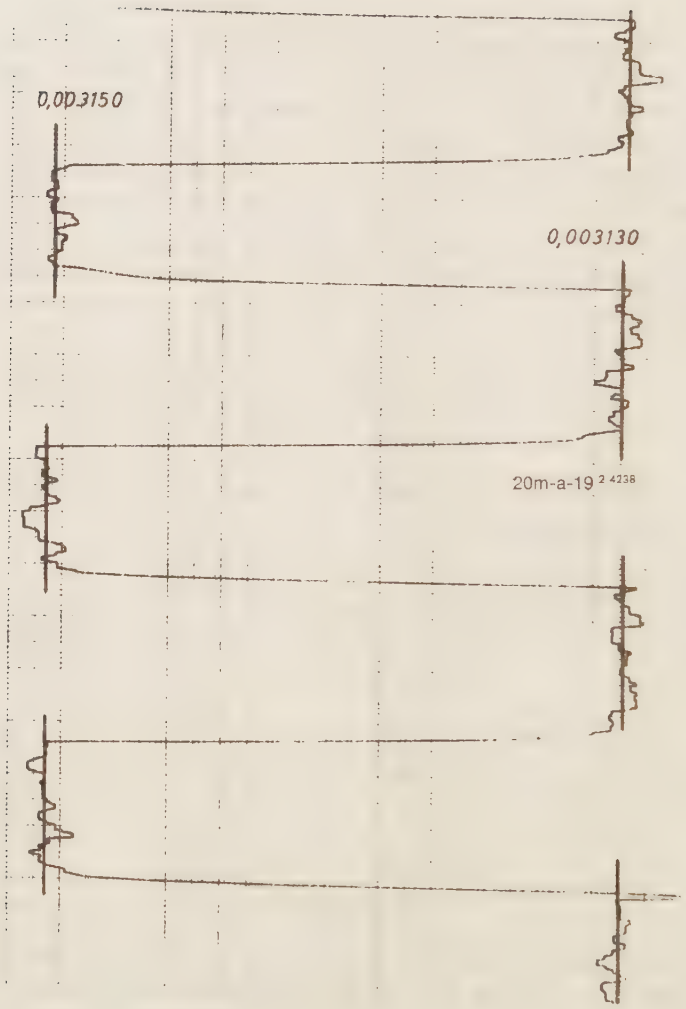


Abb. 9: Diagramm zur Bestimmung der Meßgenauigkeit des Massenspektrometers

Erläuterungen s. Text

Ein Schreiberausschlag von 1 mm (im 12 mV-Bereich) entspricht also einer relativen Änderung des Ionenstromverhältnisses von 0,058‰.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Fehlerabschätzung bei der Umsetzung von Eisenoxiden und Wasser mit Brompentafluorid

Der Sauerstoffanteil von Magnetit und von Hämatit wird mit Brompentafluorid freigesetzt und an einem heißen Kohlestab in Kohlendioxid überführt. Welchen statistischen Fehler weisen die an Kohlendioxid gemessenen relativen Sauerstoffisotopenverhältnisse auf?

Als Fehlerquellen kommen unvollständige chemische Reaktionen in Frage (Gleichung (11) S.27 und Gleichung (13) S.28). Unvollständige Reaktionen von Magnetit mit Brompentafluorid treten bei zu niedrigen und bei zu hohen Reaktionstemperaturen auf. Bei zu niedrigen Temperaturen ist die Reaktion zu träge (Gleichung (11)), bei zu hohen Temperaturen ($> 650^{\circ}C$) reagiert Brompentafluorid mit dem Bombenmaterial (Nickel). Ist Brompentafluorid verbraucht, reagiert der bereits gebildete Sauerstoff mit Nickel weiter zu Nickeloxid.

Als günstigste Temperatur für die Umsetzung von Eisenoxiden mit Brompentafluorid hat sich $600^{\circ}C \pm 30^{\circ}C$ erwiesen. Um 40 mg Eisenoxid umzusetzen, beträgt die Reaktionszeit 12 Stunden. Zur Kontrolle des vollständigen Umsatzes wird die Sauerstoffausbeute gemessen.

Der zur Herstellung von Magnetit benutzte Hämatit wurde 6mal vermessen (Tab.2). Die Abweichung des Ergebnisses einer Einzelmessung vom Mittelwert (Standardabweichung s) [+)] beträgt

---

+) Standardabweichung s: $$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} \left(l_i - \bar{l}\right)^2} \quad (n > 1)$$

Erläuterung: s.W.Walcher, Praktikum der Physik

s = 0,11; sie liegt in der Größenordnung der Meßgenauigkeit des Massenspektrometers.

Die Versuche unter hydrothermalen Bedingungen liefern etwa 80 mg Fe_3O_4. Diese Menge wird halbiert und getrennt voneinander mit Brompentafluorid aufgeschlossen. Die δ-Werte des Magnetits sind für die bei 350°C und 400°C durchgeführten Versuche in der Tab.3 aufgeführt. Spalte 5 zeigt die Abweichungen vom Mittelwert. Der Mittelwert dieser Abweichungen beträgt ebenfalls 0,1°/oo.

Tab. 2: Sauerstoffisotopenverhältnis des Hämatits
Berechnung der Standardabweichung

Bezeichnung	$\delta(Fe_2O_3)$ [o/oo]	Einwaage Fe_2O_3 [mg]	CO_2-Ausbeute [o/o]
Fe_2O_3 (1)	0,99	47,3	102
Fe_2O_3 (2)	0,94	48,7	102
Fe_2O_3 (3)	1,11	20,3	101
Fe_2O_3 (4)	1,09	65,75	103
Fe_2O_3 (5)	0,80	50,6	103
Fe_2O_3 (6)	1,03	64,3	100

Mittelwert: $\delta(Fe_2O_3) = (0,99 \pm 0,11)$ o/oo

Tabelle 3:

Bezeichnung des Versuchs	Temperatur [°C]	$\delta(Fe_3O_4)$ [o/oo]	Mittelwert von $\delta(Fe_3O_4)$ [o/oo]	Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert [o/oo]
B 20	350	1,36 1,45	1,41	0,05
B 19	350	0,15 0,45	0,3	0,15
B 13	350	19,12 19,22	19,17	0,05
B 14	350	11,92 12,15	12,04	0,12
B 22	400	0,49 0,41	0,45	0,04
B 21	400	0,85 1,10	0,97	0,13
e	400	0,16 0,0	0,08	0,08
B 2	400	12,09 12,23	12,16	0,07
B 3	400	18,63 18,84	18,73	0,11
β	400	8,4 9,3 8,82	8,83	0,5
o	400	0,89 1,03	0,96	0,07
d	400	10,8 10,2	10,5	0,3

Der Mittelwert der Abweichungen ist 0,1°/oo

Das mit Magnetit koexistierende Wasser wurde, wie auf S.31 beschrieben, ebenfalls mit Brompentafluorid umgesetzt. Wie die Versuchsreihe in Tab.4 zeigt, muß eine Mindestmenge Wasser in die Silberrohre eingewogen werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Bei sehr geringen Wassermengen sind die erhaltenen Isotopenfraktionierungen zu klein. Erst ab 18 mg Einwaage werden die Ergebnisse konstant und haben dann die Standardabweichung von $s = 0{,}10\,^{o}/oo$.

Tab. 4: Mittelwert und Standardabweichung der letzten 8 Meßwerte $\delta(H_2O) = (6{,}12 \pm 0{,}10)\,^{o}/oo$

Einwaage H_2O [mg]	Ausbeute von O_2 [o/o]	$\delta(H_2O)$ [o/oo]
9,1	103,2	4,39
11,1	99,3	5,19
8,6	103,5	4,91
18,2	99,3	6,05
18,1	100,4	6,07
30,5	101,5	6,03
27,1	97,8	5,95
41,2	99,7	6,20
38,4	99,6	6,25
58,3	nicht meßbar zuviel O_2	6,17
75,1		6,15

Die Auswertung der Tab.4 ergibt, daß die Mindestmenge Wasser, die in die Silberrohre gefüllt wird, 0,02 ml betragen muß.

Der Grund für die Verfälschung des Sauerstoffisotopenverhältnisses bei sehr geringen Wassermengen (< 0,02 ml Wasser) ist nicht bekannt. Die geringe Luftmenge, die in die Silberrohre mit eingeschlossen wird, kann das Ergebnis nicht beeinflussen, wie folgendes Beispiel zeigt:

Volumen des Silberrohres ≈ 1 ml
Volumen des eingeschlossenen Luftsauerstoffs ≈ 0,2 ml
Wassermenge im Silberrohr: 9,1 mg; das ergibt 6,1 ml O_2
$\delta(H_2O)$ = 6,12°/oo
δ-Wert von 6,1 ml O_2 (aus H_2O) und 0,2 ml Luftsauerstoff:
δ = 6,08°/oo
Änderung: 0,04°/oo

Dies liegt unterhalb der Meßgenauigkeit.

4.2 Unvollkommene Gleichgewichtseinstellung, Erklärung und Diskussion

Die Reaktionszeiten für die Umbildung von Hämatit in Magnetit schwanken zwischen einem Tag und mehreren Monaten in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur. Nach dem Versuch wird die Druckbombe mit einem Preßluftstrahl und durch anschließendes Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt. Dann werden die Gold- und Palladiumrohre gewogen, um zu überprüfen, ob sie dicht geblieben sind. Durch ein feines Loch am unteren Ende des Palladiumrohrs wird das Wasser abgesaugt. Den Magnetit hält man mit einem Magneten an der Rohrwand fest. Dann wird der Magnetit aus dem aufgeschlitzten Palladiumrohr in ein Becherglas gespült, gewaschen und getrocknet. Einen Teil untersucht man röntgenographisch auf Phasenreinheit. Es stellte sich im Laufe der Untersuchungen heraus, daß geringe Spuren nicht umgesetzten Hämatits, die röntgenographisch neben Magnetit nicht

mehr nachweisbar sind, noch eine rötliche Färbung des Waschwassers hervorrufen. Nur vollkommen klares Waschwasser läßt auf 100%igen Umsatz schließen.

Die hydrothermale Herstellung von Magnetit gründet sich auf folgende Hypothese:
Durch die Wahl eines Nickel-Nickeloxid-Puffers liegt der Sauerstoffpartialdruck im Reaktionsraum nur mäßig unter der Hämatit-Magnetit-Kurve (Abb.5). Die Reaktion (Gl.8) wird entsprechend dem geringen H_2-Angebot nur langsam fortschreiten. Diese langsame Umbildung in Magnetit geschieht im Sauerstoffisotopengleichgewicht mit dem Wasser:

$$1/4\ Fe_3{}^{18}O_4 + H_2{}^{16}O \rightleftharpoons 1/4\ Fe_3{}^{16}O_4 + H_2{}^{18}O \qquad (15)$$

Die ersten Versuche zur Einstellung des Isotopengleichgewichts zwischen Magnetit und Wasser werden mit Wasser durchgeführt, das gegenüber dem Hämatit an ^{18}O verarmt ist. Für den Versuch B 4 (45) (Tab.5) bei der Versuchstemperatur 300°C haben das Ausgangswasser und der Hämatit, bezogen auf den Laborstandard, folgende relativen Abweichungen:

δ(Hämatit) = - 0,99°/oo δ(Wasser) = - 14,91°/oo

Die Ausgangsfraktionierung ist mithin:

$$\Delta_A = \delta(\text{Hämatit}) - \delta(\text{Wasser}) = -0{,}99°/oo + 14{,}91°/oo = +13{,}92°/oo$$

Nach dem Versuch sind die relativen Abweichungen von gebildetem Magnetit und Wasser (wieder auf den Laborstandard bezogen):

δ(Magnetit) = - 19,70°/oo δ(Wasser) = - 10,94°/oo

Aus diesen Werten ergibt sich die Fraktionierung Δ_{Ende} zwi-

schen Magnetit und Wasser:

$$\Delta_E = \delta(\text{Magnetit}) - \delta(\text{Wasser}) = -19{,}70^{o}/oo + 10{,}94^{o}/oo = -8{,}8$$

Vor dem Versuch ist der Hämatit um $13{,}92^{o}/oo$ gegenüber dem Wasser an ^{18}O angereichert, nach dem Versuch das Wasser um $8{,}8^{o}/oo$ gegenüber dem neu gebildeten Magnetit. Die Änderung der Fraktionierung während des Versuchs beträgt

$$\Delta_A - \Delta_E = 13{,}92^{o}/oo + 8{,}8^{o}/oo = 22{,}72^{o}/oo$$

Nimmt man an, daß Δ_E die Gleichgewichtsfraktionierung bei der Versuchstemperatur darstellt, so ist $\Delta_A - \Delta_E$ ein Maß für die Entfernung vom Gleichgewicht. Je kleiner der Wert von $|\Delta_A - \Delta_E|$, desto besser stimmen die Ausgangsfraktionierungen mit den Gleichgewichtsfraktionierungen überein. Ist die Größe $\Delta_A - \Delta_E = 0$, so liegen bereits bei Versuchsbeginn Gleichgewichtsfraktionierungen vor.

Das Ergebnis der ersten Versuche wird graphisch durch die obere Kurve in Abb.10 dargestellt. Auf der Ordinate ist die Differenz der δ-Werte von Magnetit und Wasser aufgetragen nach der Formel:

$$1000 \ln \alpha\,(\text{Magnetit/Wasser}) = \delta(\text{Magnetit}) - \delta(\text{Wasser}) = \Delta_E$$

Die Kurve stellt die Isotopenfraktionierung Δ_E in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Die Pfeile zeigen die Versuchsbedingungen:
Für den Versuch B 4 (45) bei $300^{o}C$ liegt die Pfeilspitze bei $\Delta_E = 8{,}8^{o}/oo$. Der Pfeilanfang bedeutet die Ausgangsbedingungen; er liegt bei $\Delta_A = 13{,}92^{o}/oo$. Die Pfeillänge gibt die Größe $\Delta_A - \Delta_E$ an. Lange Pfeile zeigen starke Änderungen der Isotopenfraktionierung während des Versuchs an, kleine Pfeile entsprechend geringe Veränderungen.

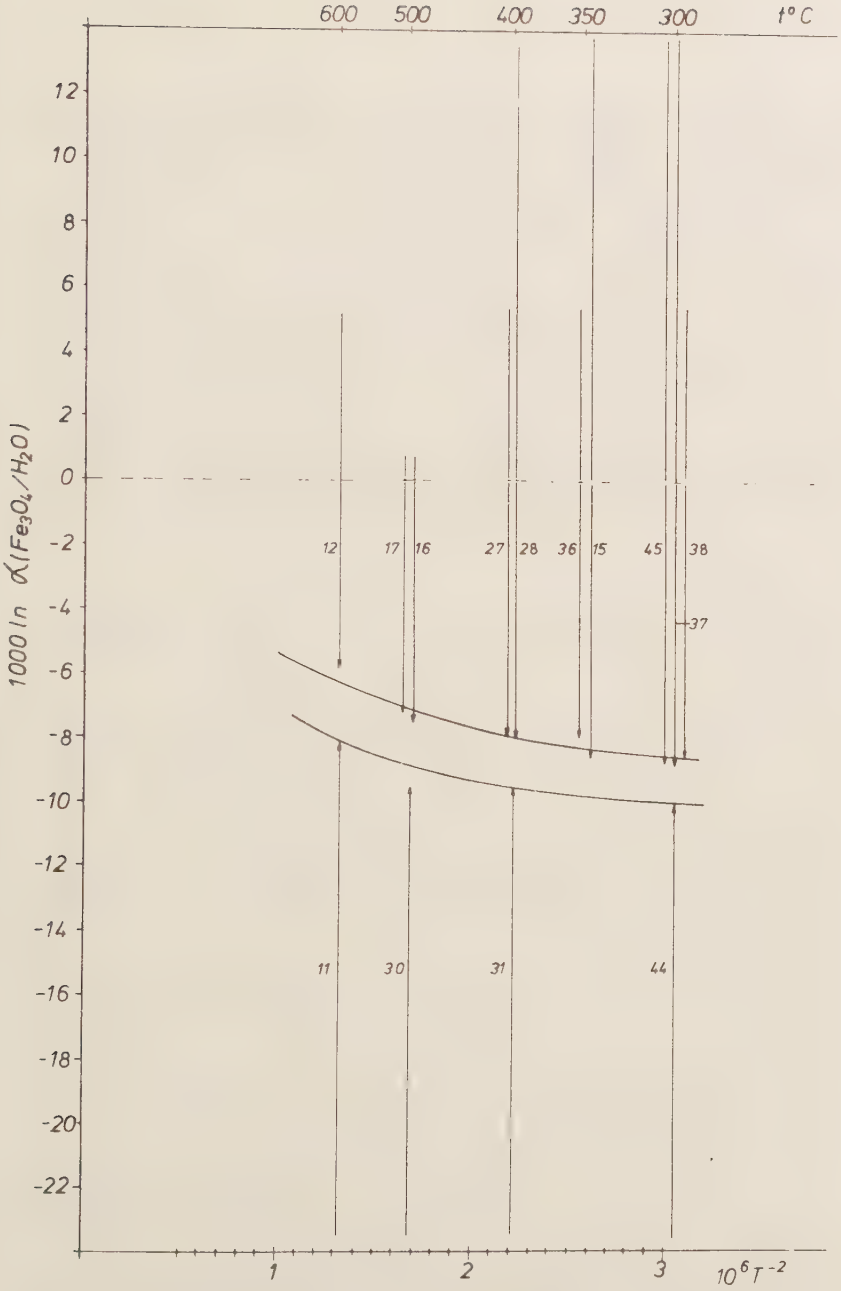


Abb.10: Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Magnetit und Wasser
Unvollständige Gleichgewichtseinstellung

Für die erste Versuchsreihe (obere Kurve) werden Ausgangsfraktionierungen gewählt, die weit oberhalb der vermuteten Gleichgewichtsfraktionierung liegen: $\Delta_A - \Delta_E > 0$

Es ist nicht möglich, zu entscheiden, ob eine Isotopenfraktionierung eine Gleichgewichtsbildung ist oder ob sie einen metastabilen Zustand darstellt. Gleichgewichtsbildungen liegen aber zweifelsfrei dann vor, wenn derselbe Wert des Fraktionierungsfaktors durch Annäherung von zwei Seiten erhalten wird (O'Neil et al 1969). Aus diesem Grund wird eine zweite Versuchsreihe durchgeführt mit $\Delta_A - \Delta_E < 0$ (Pfeilrichtung von unten). Die Ausgangsfraktionierung für alle Versuche ist:

$$\Delta_A = \delta(\text{Hämatit}) - \delta(\text{Wasser}) = -0{,}99\,^{o}/_{oo} - 22{,}49\,^{o}/_{oo} = -22{,}6\,^{o}/_{oo}$$

Die nach den Versuchen gemessenen Isotopenfraktionierungen zwischen Magnetit und Wasser sollen die Ergebnisse der ersten Versuche bestätigen. Wie Abb.10 zeigt, unterscheiden sie sich aber von den Werten der ersten Versuchsreihe. Wir vermuten, daß sich das Gleichgewicht noch nicht vollständig eingestellt hat, da es nicht zwei Gleichgewichtskurven geben kann. Deshalb werden einige Versuche wiederholt. Obgleich wir die Versuchsdauer auf drei Monate ausdehnen (Versuch B 5 (37) und Versuch B 6 (38)), erhalten wir die gleiche Fraktionierung wie in Versuch B 4 (45).

Es soll versucht werden, diesen Befund zu deuten. Zuerst dachten wir an Zonarbau bezüglich der $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisse.

Da das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis des Magnetits im Gleichgewicht immer etwa $8\,^{o}/_{oo}$ unter dem des Wassers bleibt, unterliegt der umkristallisierende Hämatit bei großen Ausgangsfraktionierungen auch großen Isotopenverschiebungen (für den Versuch B 4 (45) von δ(Hämatit) = $-1\,^{o}/_{oo}$ bis δ(Magnetit) = $-19{,}7\,^{o}/_{oo}$). Da das Gesamtisotopenverhältnis des Systems konstant ist, muß sich die Isotopenzusammensetzung des Wassers

während des Versuchs ändern. Der sich zuletzt bildende Magnetit steht mit einem anderen Wasser im Isotopengleichgewicht als der anfangs gebildete. Da der Magnetit sein Isotopenverhältnis sofort einfriert (s.S. *65*), müssen zonar gebaute Kristalle bezüglich des $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisses entstehen. Abb.11 verdeutlicht dies schematisch:

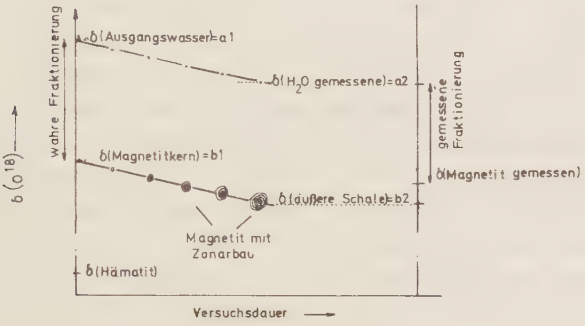


Abb. 11: Die Bildung zonar gebauter Magnetite; wahre und gemessene Fraktionierung zwischen Magnetit und Wasser

Da der neu gebildete Magnetit gegenüber dem Hämatit erheblich an ^{18}O angereichert ist, muß das Wasser bei zunehmender Magnetitbildung stetig an ^{18}O verarmen. Abb.11 zeigt einige Etappen dieses Vorgangs. Die obere Kurve beschreibt die Veränderung des ^{18}O-Gehaltes des Wassers in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Da für eine bestimmte Temperatur die Differenz der δ-Werte konstant ist, verläuft die untere Kurve, die die Magnetitbildung darstellt, parallel zur oberen. Die Zeichnung soll den schaligen Aufbau des Magnetits verdeutlichen. Lagert sich der letzte Magnetit an das Korn an, steht dieser mit einem Wasser der Isotopenzusammensetzung a2 im Gleichgewicht. Das gesamte Magnetitkorn liefert aber infolge seines schaligen Aufbaus einen zwischen b1 und b2 liegenden δ-Wert. Mißt

man die Fraktionierung zwischen Magnetit und Wasser (a2), so bekommt man einen zu kleinen Wert.

Diese Vorstellung von der Magnetitbildung würde die zu kleinen Werte von $1000 \ln \alpha$ der ersten Versuchsreihe (obere Kurve in Abb.10) erklären. Mit dieser Überlegung lassen sich allerdings die zu großen Fraktionierungen der zweiten Versuchsreihe (untere Kurve in Abb.10) nicht deuten. Dennoch müßten alle Magnetitkristalle entsprechend dem oben gezeigten Reaktionsschema (Abb.11) einen Zonarbau bezüglich der ^{18}O-Verteilung aufweisen. Dann müßten sich aber für einen Versuch der gemessene und der nachgerechnete Wasserwert und entsprechend die zugehörigen Fraktionierungen voneinander unterscheiden. Für die meisten Versuche sind aber die berechneten und gemessenen Fraktionierungen (Tab.5) gleich (innerhalb $0,2^{o}/oo$). Aus diesem Grunde liegt die durch Zonarbau bedingte Änderung der Fraktionierung noch innerhalb des Meßfehlers.

Eine andere Erklärung für das Auftreten zweier Fraktionierungskurven unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen ist die unvollständige Reaktion von Hämatit in Magnetit. Liegt der Hämatit im Isotopenverhältnis weit unterhalb des Ausgangswassers (wie in Abb.11), so müßte im Magnetitkorn eingeschlossener Hämatit zu große Fraktionierungen liefern (untere Kurve in Abb.10). Ist umgekehrt das Isotopenverhältnis des Hämatits weit über dem des Wassers, so müßte im Magnetit eingeschlossener Hämatit zu kleine Fraktionierungen liefern (obere Kurve Abb.10). Wie bereits gesagt, ist restlicher Hämatit im Magnetit der ersten Versuchsreihe röntgenographisch nicht nachweisbar. Wenn man annimmt, daß 3% Hämatit im Magnetit eingeschlossen sind (dies liegt unterhalb der röntgenographischen Nachweisgrenze), dann stellen die gemessenen Sauerstoffisotopenfraktionierungen des "verunreinigten" Magnetits einen Mischwert dar. Setzen wir voraus, daß Zonarbau keine Rolle spielt, dann läßt sich der δ-Wert des Magnetits in dieser Mischphase berechnen. Für den Versuch B 4 (45)

ergibt sich mit den Werten

$$\delta(\text{Magnetit})_{\text{Mischphase}} = -19{,}7\,^{o}/oo$$

$$\delta(\text{Hämatit}) = -1\,^{o}/oo \text{ (davon 3\% in der Mischphase)}$$

ein Wert für den reinen Magnetit, der zu 97% vorhanden ist, zu

$$\delta(\text{Magnetit}) = -20{,}3\,^{o}/oo.$$

Dies bedeutet eine Änderung von $0{,}6\,^{o}/oo$ gegenüber der Mischphase. Mit dem δ-Wert des koexistierenden Wassers $\delta(\text{Wasser}) = -10{,}9\,^{o}/oo$ ergibt sich dann eine Fraktionierung von

$$\delta(\text{Magnetit}) - \delta(\text{Wasser}) = -9{,}4\,^{o}/oo$$

an Stelle von $8{,}8\,^{o}/oo$ (s.S.48). Führt man dieselbe Überlegung für den Versuch m(44) durch (Pfeilrichtung von unten), für den die Versuchstemperatur ebenfalls bei $300\,^{o}C$ liegt, so ergibt sich mit den Werten

$$\delta(\text{Magnetit})_{\text{Mischphase}} = +8{,}8\,^{o}/oo$$

$$\delta(\text{Hämatit}) = -1\,^{o}/oo \text{ (davon 3\%)}$$

der δ-Wert für den reinen Magnetit:

$$\delta(\text{Magnetit}) = +9{,}1\,^{o}/oo.$$

Mit

$$\delta(\text{Wasser}) = +18{,}8\,^{o}/oo$$

berechnet man die Fraktionierung

$$\delta(\text{Magnetit}) - \delta(\text{Wasser}) = -9{,}7\,^{o}/oo.$$

Wenn wir also annehmen, daß restlicher Hämatit im Magnetit eingeschlossen vorliegt, so ändert sich für den Versuch B 4 (45) die Fraktionierung von 1000 ln α = - 8,8 auf 1000 ln α = - 9,4 und für den Versuch m(44) von 1000 ln α = - 10,0 auf 1000 ln α = - 9,7. Beide Fraktionierungen streben also einem gemeinsamen Gleichgewichtswert zu. Die Gleichgewichtsfraktionierung zwischen Magnetit und Wasser ist bei 300°C: 1000 ln α = - 9,6 (s.S. 58). Die Annahme, daß noch restlicher, nicht umgesetzter Hämatit vorhanden ist, wird auch durch die Sauerstoffausbeuten gestützt. Sie liegen größtenteils bei 101% bis 102%.

4.3 Einstellung des Isotopengleichgewichts

Die bisher durchgeführten Versuche sowie die angestellten Überlegungen lassen den Schluß zu, daß die Gleichgewichtsfraktionierung zwischen Magnetit und Wasser zwischen den Kurven in Abb.10 liegen muß. Um den Einfluß des restlichen Hämatits zu beseitigen, und um die Ausbildung des Zonarbaus zu verhindern, wird das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis des Ausgangswassers so gewählt, daß nur geringe Isotopenverschiebungen nötig sind, um Gleichgewichtsbildungen herbeizuführen, d.h. die Größe $|\Delta_A - \Delta_E|$ muß möglichst klein gewählt werden. Zur endgültigen Festlegung der Gleichgewichtskurve wird für die meisten Versuche $|\Delta_A - \Delta_E| \approx 2$ gewählt, da nach Abb.10 die Lage der Gleichgewichtskurve bereits auf 1°/oo bis 2°/oo genau angegeben werden kann. Elf verschiedene mit ^{18}O angereicherte Wasserproben werden hergestellt (Tab.5). Diese werden mit Hämatit zur Reaktion gebracht. Folgende Bedingungen sind erfüllt:

1. Ausgangs- und Gleichgewichtsfraktionierungen sind ungefähr gleich: $\Delta_A \approx \Delta_E$.
2. Die Gleichgewichtswerte werden durch Annäherung von zwei Seiten erhalten:

$\Delta_A - \Delta_E > 0$ bedeutet: Pfeile von "oben"

$\Delta_A - \Delta_E < 0$ bedeutet: Pfeile von "unten"

Die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Magnetit und Wasser, die Gleichgewichtseinstellungen von zwei Seiten wiedergibt, ist in Abb.12 dargestellt. Die Versuchsdaten sind der Tabelle 5 entnommen.

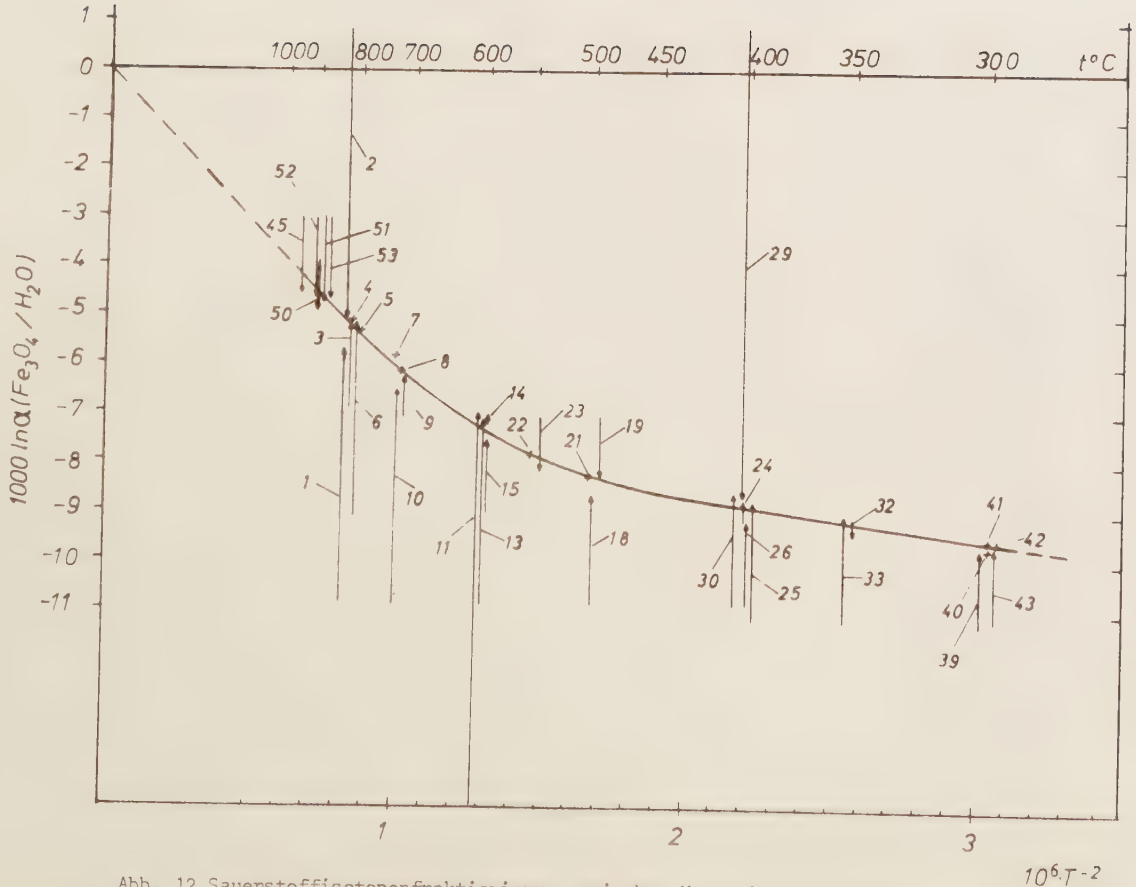


Abb. 12 Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Magnetit und Wasser

Erläuterung zur Tabelle 5:

Die in Klammern stehenden Zahlen der Spalte 1 bezeichnen die Pfeile in Abb.10 und Abb.12.

Die mit x gekennzeichneten Probenummern beziehen sich auf Abb.10.

Die gemessenen und berechneten Fraktionierungen zwischen Magnetit und Wasser ($1000 \ln \alpha (Fe_3O_4/H_2O)$) sind Spalte 3 und 4 zu entnehmen.

Der δ-Wert des entstehenden Magnetits ist in Spalte 5 aufgeführt.

Die verschieden starke Anreicherung des Ausgangswassers zeigt Spalte 6.

Zur Berechnung der Mittelwerte und der Standardabweichungen sind nur die in Abb.12 aufgeführten Meßwerte herangezogen worden (ungesternte Versuchsbezeichnung in Tab.5).

Das für die Magnetitdarstellung verwandte Eisen(III)oxid (Merk, Nr.3924) hat einen δ-Wert von $\delta(Fe_2O_3) = -0{,}99^{o}/oo$.

Alle δ-Werte beziehen sich auf den Laborstandard (Karbonatit vom Kaiserstuhl), der $17{,}0^{o}/oo$ über dem internationalen Vergleichsstandard (standard mean ocean water) liegt.

Jeder Meßwert ist der Mittelwert aus mindestens zwei Einzelmessungen.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Bezeichnung der Probe	Temperatur [°C]	1000 lnα gemessen	1000 lnα gerechnet	$\delta(Fe_3O_4)$	$\delta(H_2O)$	Ausgangs-substanz	Versuchs-dauer
B 6 (38)[x]	300°	- 8,6	- 8,8	- 12,2	- 6,40	Fe_2O_3	10 Wochen
B 5 (37)[x]	300°	-	- 8,9	- 19,9	- 14,91	Fe_2O_3	10 Wochen
B 17 (39)	300°	- 9,73	- 9,63	+ 0,34	+ 10,25	Fe_2O_3	10 Wochen
B 31 (40)	300°	- 9,68	-	- 2,03	+ 6,17	Fe	2,5 Wochen
B 32 (41)	300°	- 9,52	-	- 2,45	+ 6,17	Fe	2,5 Wochen
B 27 (42)	300°	- 9,5	- 9,6	- 2,16	+ 6,17	Fe	4 Wochen
1 (43)	300°	-	- 9,72	- 0,35	+ 9,90	Fe_2O_3	8 Wochen
m (44)[x]	300°	-	- 10,0	+ 8,8	22,49	Fe_2O_3	8 Wochen
B 4 (45)[x]	300°	-	- 8,8	- 19,70	- 14,91	Fe_2O_3	7 Wochen

Mittelwert: 1000 ln α = 9,63 $\pm$ 0,06

Tabelle 5: Fortsetzung

Bezeichnung der Probe	Temperatur [°C]	1000 lnα gemessen	1000 lnα gerechnet	$\delta(Fe_3O_4)$	$\delta(H_2O)$	Ausgangs-substanz	Versuchs-dauer
B 20 (32)	350°	- 9,50	- 9,5	- 1,41	8,21	Fe_2O_3	10 Wochen
B 19 (33)	350°	- 9,04	-	0,3	10,25	Fe_2O_3	10 Wochen
B 13 (35)x	350°	- 8,64	- 8,6	- 19,17	- 14,91	Fe_2O_3	7 Wochen
B 14 (36)x	350°	- 7,9	- 8,1	- 12,04	- 6,4	Fe_2O_3	7 Wochen
Mittelwert: 1000 ln α = 9,27 $\pm$ 0,23							
B 22 (24)	400°	- 9,0	- 8,5	- 0,45	8,21	Fe_2O_3	12 Wochen
B 21 (25)	400°	- 8,83	- 8,86	+ 0,97	10,25	Fe_2O_3	12 Wochen
e (26)	400°	-	- 9,2	+ 0,08	9,9	Fe_2O_3	14 Wochen
B 2 (27)x	400°	-	- 8,0	- 12,16	- 6,4	Fe_2O_3	8 Wochen
B 3 (28)x	400°	- 7,9	- 18,1	- 18,73	- 14,91	Fe_2O_3	8 Wochen
B (29)	400°	-	- 8,7	- 8,81	- 1,83	Fe_2O_3	14 Wochen
O (30)	400°	-	- 8,6	0,96	9,9	Fe_2O_3	14 Wochen

Tabelle 5: Fortsetzung

Bezeichnung der Probe	Temperatur [°C]	1000 lnα gemessen	1000 lnα gerechnet	$\delta(Fe_3O_4)$	$\delta(H_2O)$	Ausgangs-substanz	Versuchs-dauer
d (31)^x	400°	-	+ 9,5	+ 10,50	22,49	Fe_2O_3	6 Wochen
Mittelwert: 1000 ln α = 8,82 $\pm$ 0,23							
Z (16)^x	500°	-	- 7,5	- 7,85	- 1,83	Fe_2O_3	14 Wochen
b (17)^x	500°	-	- 7,2	- 7,8	- 1,83	Fe_2O_3	3 Wochen
f (18)	500°	-	- 8,86	0,40	9,9	Fe_2O_3	14 Wochen
a (20)^x	500°	-	- 9,5	10,0	22,49	Fe_2O_3	3 Wochen
B 33 (21)	500°	- 8,4	- 8,4	- 0,8	6,15	Fe	2 Wochen
B 16 (19)	500°	- 8,2	- 8,4	- 2,8	6,15	Fe_2O_3	10 Wochen
Mittelwert: 1000 ln α = 8,52 $\pm$ 0,30							
B 24 (23)	550°	- 8,37	- 8,46	-2,27	6,15	Fe_2O_3	1 Monat
B 28 (22)	550°	- 8,15	- 8,25	- 0,94	6,15	Fe	2 Wochen
Mittelwert: 1000 ln α = 8,31 $\pm$ 0,2							

Tabelle 5: Fortsetzung

Bezeichnung der Probe		Temperatur [°C]	1000 lnα gemessen	1000 lnα gerechnet	$\delta(Fe_3O_4)$	$\delta(H_2O)$	Ausgangs-substanz	Versuchs-dauer
i	(11)[x]	600°	-	- 8,2	9,4	+ 22,1	Fe_2O_3	3 Wochen
B 1	(12)[x]	600°	- 5,7	- 6,0	- 10,45	- 6,4	Fe_2O_3	8 Wochen
Y	(13)	600°	-	- 7,15	+ 1,9	9,9	Fe_2O_3	8 Wochen
B 25	(14)	600°	- 7,0	- 7,01	- 1,0	6,17	Fe_2O_3	3 Wochen
B 26	(15)	600°	- 7,61	- 7,65	+ 0,15	8,21	Fe_2O_3	3 Wochen
Mittelwert: 1000 ln α = 7,26 $\pm$ 0,32								
r	(10)	725°	-	- 6,62	+ 2,42	9,9	Fe_2O_3	4 Wochen
60	(9)	725°	- 6,25	-	- 0,60	6,17	Fe_2O_3	1 Woche
62	(8)	725°	- 6,15	-	- 2,4	4,12	Fe	1 Woche
63	(7)	725°	- 5,8	-	- 1,7	4,12	Fe	1 Woche
Mittelwert: 1000 ln α = 6,21 $\pm$ 0,33								
53	(6)	810°	- 5,2	-	+ 1,40	8,21	Fe_2O_3	3 Wochen

Tabelle 5: Fortsetzung

Bezeichnung der Probe	Temperatur [°C]	1000 lnα gemessen	1000 lnα gerechnet	$\delta(Fe_3O_4)$	$\delta(H_2O)$	Ausgangs-substanz	Versuchs-dauer
56 (5)	810°	- 5,3	-	+ 1,00	4,12	Fe	1/2 Woche
49 (4)	810°	- 5,1	-	- 0,7	4,12	Fe	1/2 Woche
Mittelwert: 1000 ln α = 5,2 $\pm$ 0,01							
51 (3)	835°	- 5,2	-	0,54	6,17	Fe_2O_3	1/2 Woche
u (1)	835°	-	5,8	2,78	9,9	Fe_2O_3	2 Wochen
t (2)	835°	-	- 5,1	- 5,9	- 1,83	Fe_2O_3	2 Wochen
Mittelwert: 1000 ln α = 5,4 $\pm$ 0,4							
B 72 (50)	900°	- 5,0	-	- 1,7	3,0	Fe_2O_3	1/2 Woche
B 73 (51)	900°	- 4,8	-	- 2,75	2,1	Fe_2O_3	8 Stunden
B 76 (52)	900°	- 4,65	-	- 2,6	2,1	Fe_2O_3	24 Stunden
B 77 (53)	900°	- 4,7	-	- 2,36	2,1	Fe_2O_3	1 Woche
Mittelwert: 1000 ln α = 4,8 $\pm$ 0,2							

4.4 Isotopenbilanzrechnung zur Berechnung der Wasserwerte

Das Resultat des Isotopenaustauschs ist eine Neuverteilung der Isotope auf die einzelnen Phasen. Nach Ablauf der Reaktion wird daher das Wasser im Palladiumrohr einen anderen ^{18}O-Gehalt aufweisen als vor dem Versuch. Folgende Daten stehen für die Berechnung zur Verfügung:

1. Die Einwaagen an Fe_2O_3 und H_2O und damit der Gesamtsauerstoffanteil, der in einem geschlossenen System konstant bleibt.

2. Die δ-Werte von Hämatit (Fe_2O_3), Ausgangswasser und entstehendem Magnetit.

Beispiel für den Versuch B 17 (39) (300°C; Laufzeit 2,5 Monate):

Einwaage an Fe_2O_3: 110,9 mg
binden 2,084 mmol Sauerstoff

Einwaage an H_2O: 250,5 mg
binden 13,88 mmol Sauerstoff

Der Sauerstoffanteil im Palladiumrohr beträgt 15,964 mmol Sauerstoff. Nach Beendigung der Reaktion verteilt dieser sich auf den neugebildeten Magnetit und das Wasser.

110,9 mg Fe_2O_3 liefern 0,474 mmol Fe_3O_4. Diese Menge Magnetit bindet 1,84 mmol Sauerstoff. Dann verbleiben 14,12 mmol Sauerstoff im Wasser. Weiter sind bekannt:

Der δ-Wert des Hämatits: $\delta(Fe_2O_3) = -0{,}99^{o}/oo$

Der δ-Wert des Ausgangswassers: $\delta(H_2O)_{Ausg.} = 10{,}25^{o}/oo$

Der δ-Wert des Magnetits: $\delta(Fe_3O_4) = 0{,}34^{o}/oo$

Aus diesen Daten errechnet man die Isotopenzusammensetzung $\delta(G)$ des Gesamtsystems (G)

$$\delta(G) = \frac{\delta(Fe_2O_3) \cdot M(Fe_2O_3) + \delta(H_2O)_{Ausg.} \cdot M(H_2O)}{M(G)}$$

und mit $\delta(G)$ den δ-Wert des Wassers

$$\delta(H_2O)_{Ende} = \frac{\delta(G) \cdot M(G) + \delta(Fe_3O_4) \cdot M(Fe_3O_4)}{M(H_2O)_{Ende}}$$

$M(Fe_2O_3)$, $M(G)$ sind die Molzahlen des im Hämatit bzw. des im Gesamtsystem vorhandenen Sauerstoffs

$$\Delta_E = \delta(Fe_3O_4) - \delta(H_2O)_{Ende}$$

Für unser Beispiel ergibt sich

$$\Delta_E = 0{,}34^{o}/oo - 9{,}97^{o}/oo = -9{,}63^{o}/oo$$

In dieser Arbeit wird das Sauerstoffisotopenverhältnis des Wassers direkt gemessen. Für das vorliegende Beispiel ist

$$\delta(H_2O) = 10{,}07^{o}/oo$$

Dann folgt für die Fraktionierung

$$\Delta_E = 0{,}34^{o}/oo - 10{,}07^{o}/oo = -9{,}73^{o}/oo$$

Tab.5 enthält für verschiedene Temperaturen die berechneten und gemessenen Werte von $1000 \ln\alpha$. Sie dienen zur Aufstellung der Gleichgewichtskurve (Abb.12).

4.5 Ablauf der Reaktion

Die Umwandlung von 100 mg Hämatit in Magnetit dauert bei 300°C und bei Anwesenheit eines Nickel-Nickeloxid-Puffers etwa 4 Wochen. Versuche, die früher abgebrochen werden, enthalten noch Hämatit. Versuche, die nach einer, zwei und drei Wochen beendet werden, liefern entsprechend 30%, 60% und 90% neugebildeten Magnetit.

Das Sauerstoffisotopenverhältnis des Hämatits ist unbeeinflußt geblieben; es liefert den Wert des Ausgangshämatits (Tab.6). Auch der abgetrennte Magnetit zeigt unabhängig von der Versuchsdauer fast gleiche δ-Werte. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, daß sich der Magnetit bei tiefen Temperaturen stets im Isotopengleichgewicht mit dem Wasser bildet. Der zu Anfang und der am Ende des Versuchs gebildete Magnetit liefert die Gleichgewichtsfraktionierung von $1000 \ln\alpha \approx 9{,}6$.

Tabelle 6:

Versuchszeit in Wochen	Einwaage Hämatit in mg	zurückgewonnener Hämatit in mg	δ(Hämatit) in o/oo	δ(Magnetit) in o/oo	Fraktionierung Δ_E
1	98,3	73,6	- 1,08	3,23	9,40
2	102,0	44,1	- 0,92	3,49	9,66
3	101,3	20,4	- 0,75	3,45	9,62

Erläuterung: Eine Druckbombe enthält 3 Röhrchen mit Hämatit und Wasser. Die Entnahme der Röhrchen erfolgt nach einer, zwei und drei Wochen. δ-Wert des Wassers: δ = + 6,17 o/oo.

Versuchstemperatur: 300°C

Puffer: Ni/NiO

Zu demselben Ergebnis sind wir durch die Versuche B 31 (40) und B 32 (41) gekommen. Hier wird entsprechend der Reaktion *9, S.23* Magnetit aus reinem Eisen gebildet. Obgleich erst 90% des Eisens reagiert haben, liegt das Isotopenverhältnis des Magnetits recht genau bei dem durch die Versuche mit Hämatit eingegrenzten Gleichgewichtswert.

Ob der Magnetit auch bei hohen Temperaturen stets im Isotopengleichgewicht mit Wasser entsteht, kann nicht so genau belegt werden. Hier sind die Reaktionszeiten wesentlich kürzer. Oberhalb 800°C läuft die Reaktion Magnetit aus Hämatit und Magnetit aus Eisen bereits in Stunden ab. Wie aus den bei 900°C erhaltenen Fraktionierungen ersichtlich ist (Tab.5), liefert ein nach 8 Stunden sowie ein nach einer Woche beendeter Versuch das gleiche Sauerstoffisotopenverhältnis.

Es werden die beiden Reaktionen, die zur Magnetitbildung herangezogen werden, verglichen. Beide Reaktionen liefern Gleichgewichtsfraktionierungen, wie der Abb.12 und der Tab.5 zu entnehmen ist. Die Magnetitbildung aus Eisen ist bei hohen Temperaturen (> 600°C) schwierig durchführbar, weil Wasserstoff stürmisch freigesetzt wird, der die Röhrchen platzen läßt. Unterhalb 600°C verläuft die Reaktion genügend langsam. Der Wasserstoff kann durch die semipermeable Palladiumwand entweichen. Das Isotopengleichgewicht läßt sich mit dieser Reaktion ebenfalls nicht zwingend nachweisen, da Gleichgewichtsfraktionierungen nicht von zwei Seiten zu erhalten sind.

Die Herstellung des Magnetits aus Hämatit ist bei Temperaturen von 300°C bis 900°C unproblematisch durchführbar. Der δ-Wert des Ausgangswassers kann so gewählt werden, daß sich die Isotopenzusammensetzung des Wassers und der festen Substanz während des Versuchs praktisch nicht ändert. Wählt man Eisen als Ausgangssubstanz, so wird, bedingt durch die Bildung des Oxids, die Isotopenzusammensetzung des Wassers sich immer ändern. Diese Änderung läßt sich weitgehend verhindern,

wenn man im Vergleich zu Eisen viel Wasser in die Röhrchen einfüllt. Dies ist aber oft nicht möglich, weil der Wasserdruck zu hoch wird.

4.6 Zum Verlauf der Fraktionierungskurve Magnetit/Wasser

Die Gleichgewichtskonstante K einer Isotopenaustauschreaktion strebt bei hohen Temperaturen dem Wert K = 1 zu (Bigeleisen und Mayer 1947). Die anfänglich unterschiedliche Verteilung der Isotope geht bei hohen Temperaturen in eine Gleichverteilung über. Aus diesem Grunde beginnen alle Fraktionierungskurven im Nullpunkt des Koordinationssystems, wenn man $\ln \alpha$ gegen $1/T^2$ aufträgt. Der Verlauf der Fraktionierungskurve Magnetit/Wasser zwischen 300°C und 900°C rechtfertigt eine lineare Extrapolation dieser Kurve zum Nullpunkt. Diese Extrapolation ist auch theoretisch begründet:
Über den gesamten Temperaturbereich müssen die Fraktionierungskurven konkav gekrümmt sein (O'Neil et al 1969).

Durch Extrapolation zum Nullpunkt werden auch Isotopenfraktionierungen oberhalb 900°C erhalten. Eine Extrapolation bis zum Nullpunkt ist bei den bisher untersuchten Sauerstoffisotopenfraktionierungen nicht möglich gewesen. Diese können durch Geraden mit positiver Steigung wiedergegeben werden, die die x-Achse unterhalb 900°C schneiden (s.S.73).

Alle Fraktionierungskurven müssen bei hohen Temperaturen ein Minimum aufweisen, da $1000 \ln \alpha = 0$ für $T \rightarrow \infty$. Für die hellen Minerale, wie Quarz, Feldspat, Muskovit, liegt dieses experimentell nicht bestimmte Minimum oberhalb 900°C, für die dunkleren Minerale (Biotit, Olivin, Pyroxen, Granat) bei tieferen Temperaturen. Für die Fraktionierung Magnetit/Wasser liegt dies Minimum nach den eigenen Untersuchungen noch unter-

halb 300°C. Aus diesem Grund erscheinen Extrapolationen nach Zimmertemperatur, wie O'Neil und Clayton sie durchgeführt haben, zweifelhaft.

4.7 Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren

Eine experimentelle Bestimmung der Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Magnetit und Wasser ist 1964 von O'Neil und Clayton versucht worden. Die Abb.13 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Vergleich mit den eigenen Daten. Im oberen und unteren Temperaturbereich weichen die Untersuchungen erheblich voneinander ab. Die starke konkave Krümmung im oberen Temperaturbereich der Kurve von O'Neil und Clayton führt dazu, daß Quarz/Magnetit- und Feldspat/Magnetit-Fraktionierungen zu tiefe Bildungstemperaturen für natürliche Gesteine liefern. Die Kurve wird seit 1968 in der anglo-amerikanischen Literatur nicht mehr für Temperaturbestimmungen herangezogen. Taylor (1968) benutzte eine empirische Formel für die Fraktionierung zwischen Magnetit und Plagioklas

$$\triangle(\text{Plagioklas (An 60)/Magnetit}) = 0{,}7 + 4{,}0\,(10^6\ T^{-2})$$

Seine Begründung für diese Gleichung:

> "The justification for doing this, is that such an equation gives reasonable temperatures of formation for a variety of feldspar/magnetite pairs in igneous and metamorphic rocks".

Vergleicht man die empirische Fraktionierung $\triangle$(Plagioklas/Magnetit) von Taylor mit der experimentellen Fraktionierung $\triangle$(Plagioklas/Magnetit) (s.S.73), dann liefert Taylors Gleichung nur zwischen 750°C und 800°C richtige Temperaturwerte.

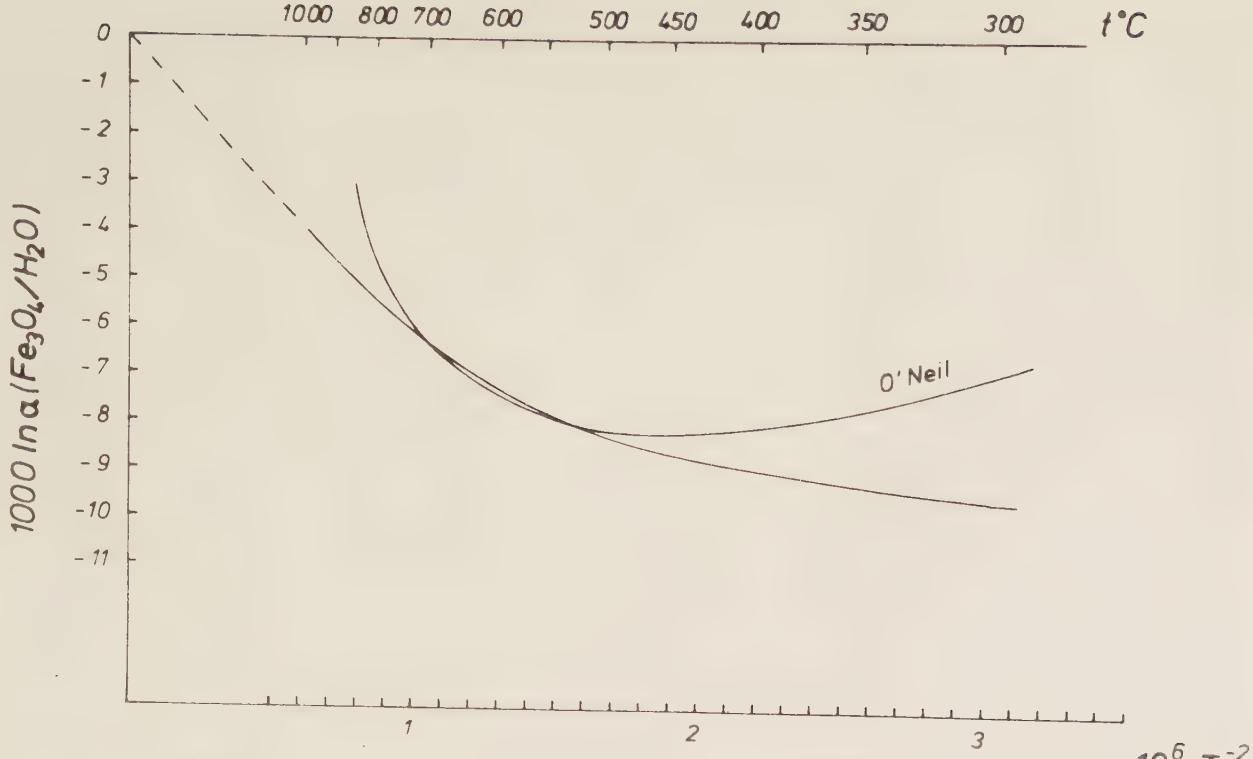


Abb. 13 Vergleich der eigenen Ergebnisse mit der Untersuchung von O'Neil und Clayton

Der abweichende Verlauf der Fraktionierungskurve von O'Neil und Clayton im unteren Temperaturbereich (Abb.13) ist auf eine wahrscheinlich falsche lineare Extrapolation zurückzuführen, die sich durch einen Meßwert bei 9°C ergab:

Die Isotopenzusammensetzung eines Magnetit-"Zahnes" der Species Cryptochiton stelleri und des Wassers, in der das Tier lebte, lieferte eine Fraktionierung von $1000 \ln \alpha = 5{,}6$ bei 9°C (Abb.3).

Im Bereich von 500°C bis 700°C stimmen die beiden experimentellen Fraktionierungskurven weitgehend überein.

5 Anwendung auf Probleme der Petrographie

5.1 Die Bedeutung der Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Magnetit und Wasser für die geologische Thermometrie

Bis jetzt wurden die Gleichgewichtsverteilungen der Sauerstoffisotope zwischen einer fluiden, wässerigen Phase und folgenden gesteinsbildenden Mineralen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt: Quarz, Alkalifeldspat, Plagioklas, Muskovit, Calcit und Magnetit. Die Sauerstoffisotopenverteilung zwischen diesen Mineralen und Wasser - ausgedrückt in 1000 ln α (Mineral/Wasser) - ist in Abb.14 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Aus diesen experimentell bestimmten Verteilungen (Fraktionierungen) lassen sich durch Differenzbildung je zweier Ordinatenwerte (s.S.*10*) folgende Sauerstoffisotopenverteilungen von Mineralpaaren herleiten; jede läßt sich als geologisches Thermometer verwenden [+]:

Quarz/Feldspat - Quarz/Muskovit - Quarz/Calcit - Quarz/Magnetit - Feldspat/Muskovit - Feldspat/Calcit - Feldspat/Magnetit - Muskovit/Calcit - Muskovit/Magnetit - Calcit/Magnetit. (Diese geologischen Thermometer sind nicht voneinander unabhängig. Enthält ein Gestein N Minerale, so gibt es N-1 voneinander unabhängige geologische Thermometer.)

Die Verteilungen Quarz/H_2O, Feldspat/H_2O, Muskovit/H_2O und Calcit/H_2O verlaufen in einem weiten Temperaturbereich nahezu parallel (Abb.14), so daß sich die Verteilung zwischen den ein-

---

+) Die Sauerstoffisotopenverteilung zwischen einer Phase A und einer Phase B wird abgekürzt mit Phase A/Phase B angegeben.

zelnen Mineralen (d.h. Quarz/Feldspat etc.) nur wenig mit der Temperatur ändert:
Der Temperaturgradient der Sauerstoffisotopenverteilung zwischen diesen Mineralen ist klein und der Fehler in der Temperaturangabe relativ groß.

Für die Verteilung zwischen Quarz und Feldspat (An 40) ergibt sich z.B. bei 700°C eine Fraktionierung von $\triangle = 1{,}5$ °/oo und bei 500°C eine solche von $\triangle = 1{,}6$ °/oo. Genaue Temperaturangaben sind mit diesen Mineralkombinationen nicht möglich. Es ist daher notwendig, die in dieser Arbeit bestimmte Fraktionierung Magnetit/Wasser mit zu berücksichtigen. Mit den Fraktionierungen Quarz/H_2O, Feldspat/H_2O und Muskovit/H_2O ergeben sich hohe Temperaturkoeffizienten. Die Verteilungen Quarz/Magnetit und Plagioklas (An 60)/Magnetit sind in Abb.14 graphisch dargestellt. Erst die Kombination der Quarz/Wasser- und Feldspat/Wasser-Verteilung mit der Magnetit/Wasser-Verteilung liefert brauchbare geologische Thermometer, die für die Bestimmung der Bildungstemperatur von plutonischen und vulkanischen Gesteinen granitischer bis gabbroider Zusammensetzung wie für metamorphe Gesteine eingesetzt werden können.

Die Zuverlässigkeit einer Temperaturaussage erhöht sich, wenn Werte von mehreren Mineralpaaren einer Paragenese für die Temperaturbestimmung zur Verfügung stehen. Der Vergleich verschiedener geologischer Thermometer ist dann möglich, wenn ein Gestein Minerale enthält, für die die Mineral/Wasser-Verteilungen bekannt sind. Liegt jedoch ein Gabbro vor mit Plagioklas, Klinopyroxen und Magnetit als Hauptgemengteile, so kann die Bildungstemperatur mit Hilfe der Plagioklas/Magnetit-Verteilung bestimmt werden. Die Kontrolle des Temperaturwertes mit der Verteilung Klinopyroxen/Magnetit aber ist nicht möglich, weil die Verteilung Klinopyroxen/Wasser noch nicht experimentell bestimmt worden ist.

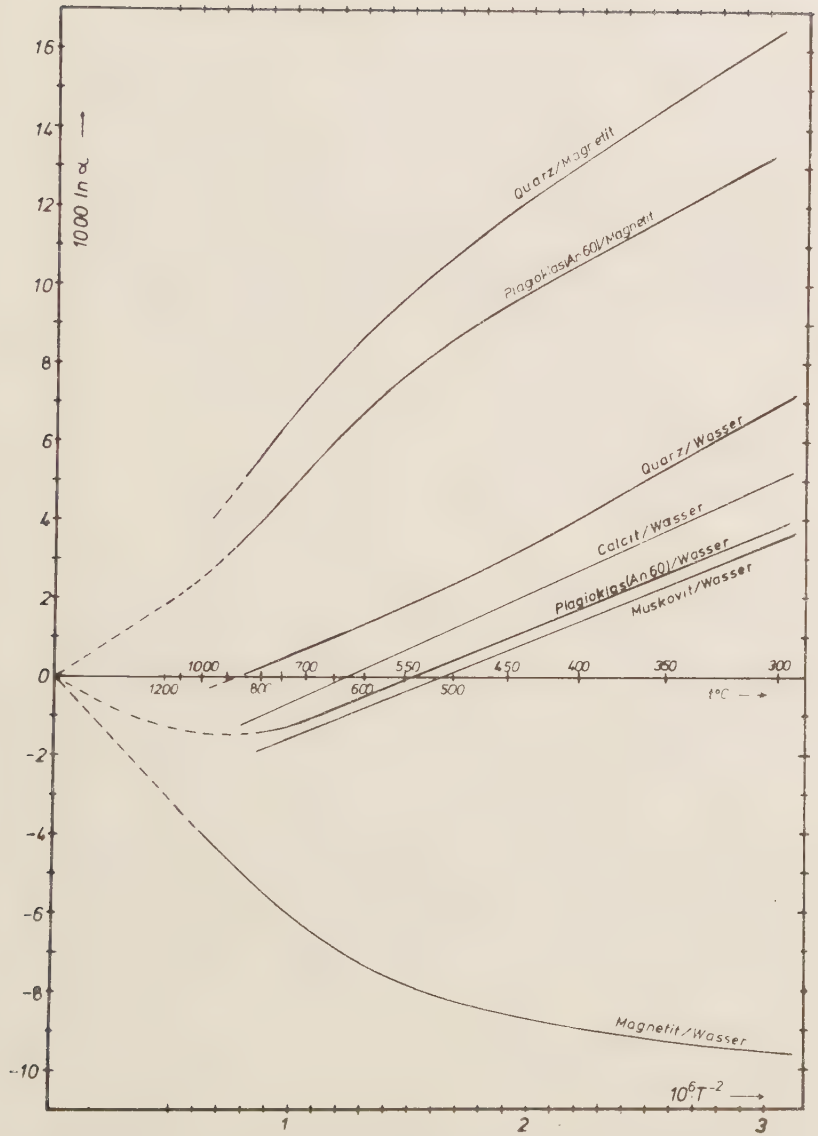


Abb. 14: Die bisher bekannten Sauerstoffisotopenfraktionierungen zwischen Mineral und Wasser; die geologischen Thermometer Quarz/Magnetit und Plagioklas/Magnetit

Bei Ultramafititen mit Olivin, Klinopyroxen, Orthopyroxen und Spinell als Hauptgemengteil sind mit Hilfe von Sauerstoffisotopenverteilungen noch keine Temperaturbestimmungen möglich, weil außer einer vorläufigen Bestimmung der Verteilung Olivin/Wasser keine weiteren experimentell bestimmten Mineral/Wasser-Verteilungen vorliegen. Für den in diesen beiden Paragenesen auftretenden Klinopyroxen ist jedoch mit der Magnetit/Wasser-Verteilung eine Voraussage über den Verlauf der Klinopyroxen/Wasser-Verteilung möglich, weil die Sauerstoffisotopenverteilung von Mineralpaaren gemessen wurde (s.unten).

5.2 Die Verteilung zwischen Pyroxen und Wasser

Taylor (1968) und Onuma et al (1970) und Anderson et al (1971) haben an Gesteinen von der Erde und vom Mond, die die Minerale Plagioklas, Klinopyroxen und Magnetit (bzw. Ilmenit) enthielten, die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Plagioklas/Magnetit und Plagioklas/Klinopyroxen gemessen. Anderson et al haben die Differenz der δ-Werte gegeneinander aufgetragen ($\triangle$(Plagioklas/Magnetit) gegen $\triangle$(Plagioklas/Klinopyroxen) s. Abb.15). Es zeigte sich, daß Effusivgesteine kleinere $\triangle$-Werte haben als Intrusivgesteine, denen man auf Grund ihrer Bildung in größerer Tiefe auch tiefere Kristallisationstemperaturen beimißt. So findet man z.B. für die Mondbasalte $\triangle$(Plagioklas/Magnetit) = 2,07°/oo und $\triangle$(Plagioklas/Klinopyroxen) = 0,56°/oo; dagegen für einen Gabbro (Kiglapait) $\triangle$(Plagioklas/Magnetit) = 4,31°/oo und $\triangle$(Plagioklas/Klinopyroxen) = 1,39°/oo.

Nimmt man an, daß die Phasen Plagioklas, Magnetit und Klinopyroxen bei der Gesteinsentstehung miteinander im Sauerstoffisotopengleichgewicht gestanden haben, so ist $\triangle$(Plagioklas/Magnetit) eine Funktion von $\triangle$(Plagioklas/Klinopyroxen) (Tay-

lor 1968). Setzt man weiter voraus, daß die Sauerstoffisotopenverteilungen eingefroren sind, so sollten alle in Abb.15 aufgeführten Meßpunkte, die zu Gesteinen mit unterschiedlicher Entstehungstemperatur gehören, auf einem Kurvenzug liegen. Wie aus Abb.15 ersichtlich, lassen sich die Meßpunkte gut durch eine Gerade miteinander verbinden. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß die drei koexistierenden Minerale Magnetit, Plagioklas und Klinopyroxen miteinander im Sauerstoffisotopengleichgewicht gestanden haben und die Verteilungen bei hohen Temperaturen (s. unten) eingefroren sind. Die Zahlenwerte an dem Kurvenzug in Abb.15 sind Temperaturwerte, die den entsprechenden Fraktionierungen zugeordnet wurden. Diese von Onuma et al 1970 und Anderson et al 1971 angegebenen Temperaturen sind Schätzungen. Sie stützen sich nicht auf experimentelle Daten, die aus Sauerstoffisotopenaustauschexperimenten gewonnen wurden.

Insbesondere sind die unterhalb 700°C liegenden Werte für Gabbros, aber auch die für den Trachyt, sicherlich falsch. Dies sind Temperaturen, die den Beginn der Anatexis anorthitarmer granitischer Gesteine anzeigen (Tuttle und Bowen 1958; Winkler 1967), aber nicht als Kristallisationstemperaturen für gabbroide Gesteine in Frage kommen.

Durch die Bestimmung der Magnetit/Wasser-Verteilung ist es nun möglich, den Plagioklas/Magnetit-Fraktionierungen exakte Temperaturwerte zuzuordnen. Die Neubestimmung der Temperaturen ist mit der Plagioklas/Magnetit-Kurve aus Abb.14 vorgenommen worden [+].

Die Abhängigkeit △(Plagioklas/Magnetit) gegen △(Plagioklas/Klinopyroxen) ist in Abb.16 mit eigenen Temperaturangaben dargestellt (s.S.*73*).

+) Die graphische Darstellung der Sauerstoffisotopenverteilung zwischen zwei Phasen A und B in Abhängigkeit von der Temperatur wird mit Mineral A/Mineral B-Kurve abgekürzt.

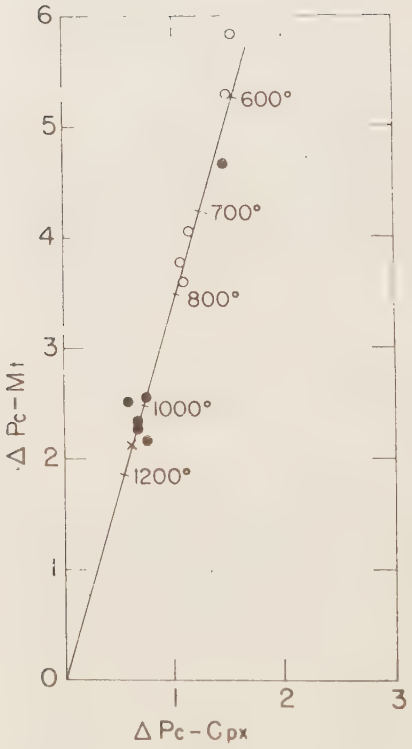


Abb. 15:

Konkordanzdiagramm für Plagioklas/Pyroxen/Magnetit Paragenesen (Anderson et al 1971)

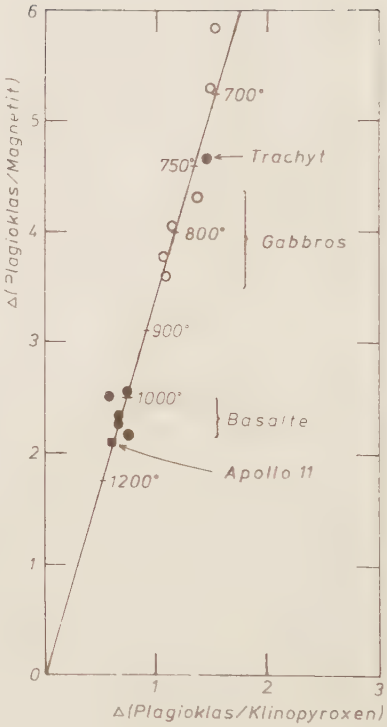


Abb. 16:

Konkordanzdiagramm nach Anderson et al (1971) mit eigenen Temperaturangaben

Erläuterung:

Offene Kreise: Intrusivgesteine
Ausgefüllte Kreise: Effusivgesteine
Pc = Plagioklas
Cpx = Klinopyroxen
Mt = Magnetit

Die Kristallisationstemperaturen für gabbroide Tiefengesteine liegen danach etwa zwischen 750°C und 850°C. In diesem Temperaturbereich wurden auch Aufschmelzversuche von basaltischem Ausgangsmaterial erfolgreich durchgeführt. Bei Wasserdrucken von 2 kb begann der Basalt bei 860°C, bei 4 kb bei 740°C zu schmelzen (Lambert und Wyllie 1968, 1970; Hill und Boettcher 1970; Wyllie 1971). Mit diesen Kristallisationstemperaturen für gabbroide Tiefengesteine ist es nicht mehr nötig, erhebliche retrograde Umbildungen (Änderung der Sauerstoffisotopenverhältnisse) aller Minerale einer gabbroiden Paragenese anzunehmen, wie es Anderson et al (1971) noch vorschlugen, um ihre um etwa 100°C zu tief liegenden Temperaturen zu erklären.

Da es nun möglich ist, den Fraktionierungen Plagioklas/Magnetit genaue Temperaturen zuzuordnen, kann über den in Abb.16 graphisch dargestellten Zusammenhang auch der Verteilung Plagioklas/Klinopyroxen (Δ(Plagioklas/Klinopyroxen)) genaue Temperaturen beigemessen werden. So gehört z.B. zur Fraktionierung Δ(Plagioklas (An 60)/Magnetit) = 4°/oo, die einer Erstarrungstemperatur von 800°C entspricht, eine Fraktionierung zwischen Plagioklas und Klinopyroxen von Δ(Plagioklas/Klinopyroxen) = 1,2°/oo. Wird Δ(Plagioklas/Klinopyroxen)= = 1000 ln α (Plagioklas/Klinopyroxen) gegen die Temperatur aufgetragen, so erhält man die Kurve 2 in Abb.17. Aus dieser Plagioklas/Klinopyroxen-Kurve läßt sich die Verteilung zwischen Klinopyroxen und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen, indem man die Werte der Plagioklas/Klinopyroxen-Kurve von denen der Plagioklas/Wasser-Verteilung entsprechend der Gleichung

$$\delta(\text{Plagioklas}) - \Delta(\text{Plagioklas/Klinopyroxen}) = \delta(\text{Plagioklas}) - \delta(\text{Plagioklas}) + \delta(\text{Klinopy.}) = \delta(\text{Klinopy.})$$

subtrahiert.

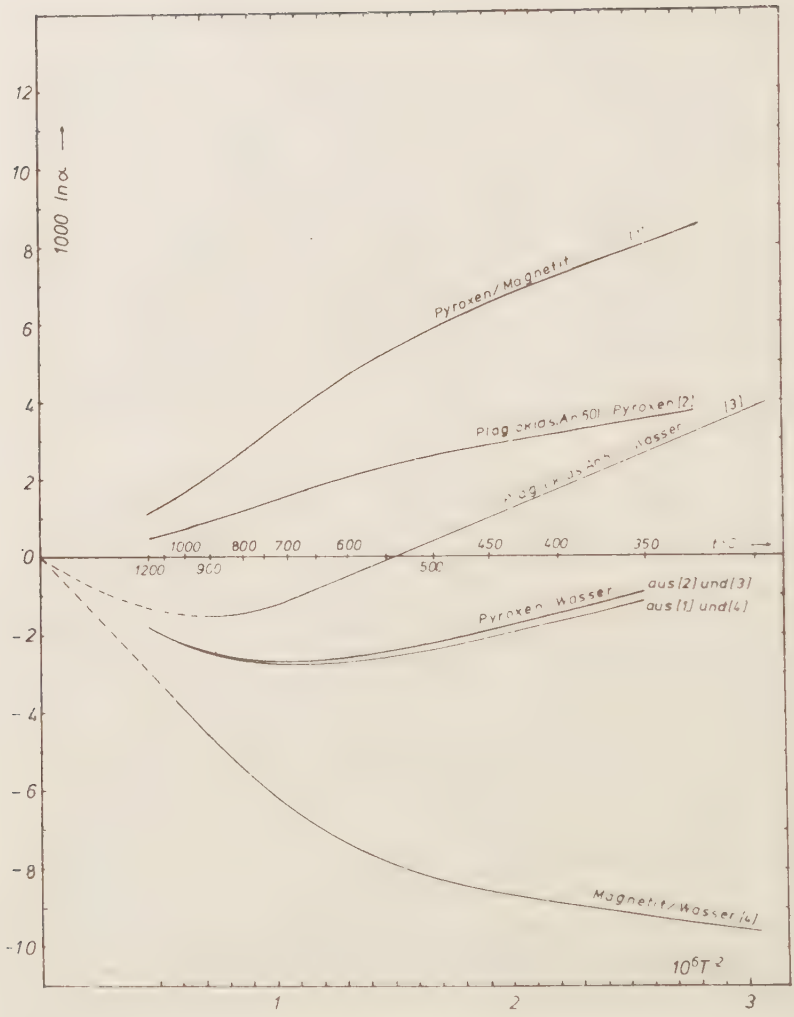


Abb. 17: Sauerstoffisotopenfraktionierungen zur Bestimmung der Pyroxen/Wasser-Kurve

Zur Kontrolle der auf diese Weise hergeleiteten Verteilung zwischen Klinopyroxen und Wasser zogen wir eine Untersuchung von Taylor heran, der in einem Diagramm △(Plagioklas/Magnetit) gegen △(Pyroxen/Magnetit) auftrug (Abb.18).

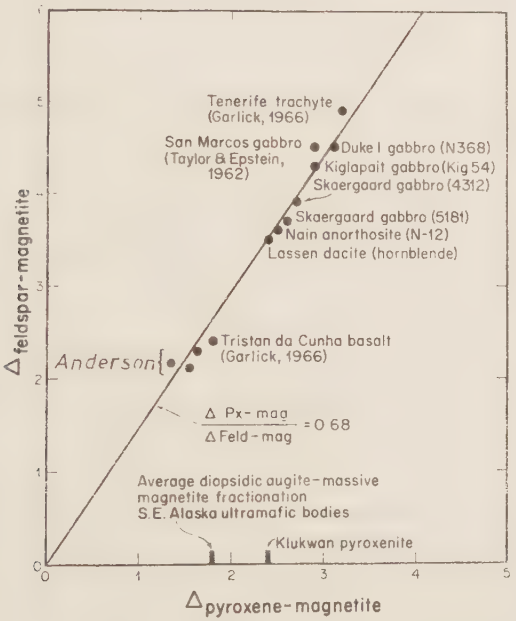


Abb. 18:

Konkordanzdiagramm nach Taylor (1968); ergänzt durch Werte von Anderson et al (1971)

In dieses Diagramm haben wir drei weitere Meßpunkte von Basalten eingetragen, die wir der Arbeit von Anderson et al (1971) entnommen haben. Dabei zeigt sich, daß diese Meßwerte auf der von Taylor angegebenen Geraden liegen. Auf die gleiche Weise, wie am Beispiel der Verteilung Plagioklas/Klinopy. beschrieben, haben wir den Fraktionierungen zwischen Pyroxen und Magnetit unter Verwendung der Plagioklas(An 60)/Magnetit-Kurve (Abb.14) Temperaturen zugeordnet. Der graphische Zusammenhang zwischen △(Pyroxen/Magnetit) und der Temperatur ist in Abb.17

(Kurve 1) dargestellt. Mit Hilfe der Magnetit/Wasser-Kurve kann man die Pyroxen/Wasser-Kurve konstruieren. Nach Abb.18 ist

$$\triangle(\text{Pyroxen/Magnetit}) = 0{,}68\ \triangle(\text{Plagioklas(An 60)/Magnetit})$$

Weiter gilt

$$\triangle(\text{Pyroxen/Magnetit}) - \delta(\text{Magnetit}) = \delta(\text{Pyroxen})$$

Die so gewonnenen Verteilungen zwischen Pyroxen und Wasser sind in Abb.17 eingezeichnet. Es ist bemerkenswert, wie gut diese auf verschiedenem Wege erhaltenen Verteilungen zwischen Pyroxen und Wasser miteinander übereinstimmen.

Der für jede Temperatur bestimmte Mittelwert aus diesen Verteilungskurven wird als die beste Verteilung der Sauerstoffisotope zwischen Klinopyroxen und Wasser angesehen. Diese in Abb.20 eingetragene Verteilung weicht über dem gesamten Temperaturbereich nicht mehr als $\pm$ 0,1°/oo von den Ausgangsverteilungen ab. Diese gute Koinzidenz der "beiden" Pyroxen/Wasser-Verteilungen beweist die Richtigkeit der Annahme von Taylor, die Meßpunkte in den "Konkordanz-Diagrammen" (Taylor) durch Geraden zu verbinden. Daß es Geraden durch den Nullpunkt sein müssen, folgt aus der Feststellung, daß bei sehr hohen Temperaturen ($> 1300°C$) alle Fraktionierungen gegen Null gehen.

Es ist die Frage zu klären, inwieweit die Verteilung Klinopyroxen/Wasser auch die Verteilung der Sauerstoffisotope zwischen Orthopyroxen und Wasser beschreibt und inwieweit unterschiedlicher Chemismus, wie z.B. das Fe/Mg-Verhältnis und der Ca-Gehalt, die Sauerstoffisotopenverteilungen beeinflussen. Zur Beantwortung dieser Frage werden in Tab.7 Gesteine aufgeführt, die Klinopyroxen und Orthopyroxen nebeneinander enthalten. Die zugehörigen δ-Werte der Pyroxene und die Differenz der δ-Werte sind den Spalten 2 bis 4 zu entnehmen.

Tabelle 7:

Gesteine	δ(Opx)	δ(Kpx)	Δ(Opx/Kpx)	Autoren
Andesitischer Basalt Kilauea (Hawaii)	5,21	4,93	0,28	Anderson et al (1971)
Subalkaliner Basalt Mauna Loa (Hawaii)	5,39	5,25	0,14	Anderson et al (1971)
Gabbro Muskox intrusion Canada	6,5	6,4	0,1	Taylor (1968)
Hypersthen-Olivin-Gabbro	5,6	5,6	0,0	Taylor und Epstein (1962)

Aus diesen wenigen Literatur-Werten ist zu ersehen, daß sich Klino- und Orthopyroxene - wenn überhaupt - nur geringfügig unterscheiden. Die Tabelle legt die Vermutung nahe, daß die Orthopyroxen/Wasser-Kurve etwa 0,1°/oo oberhalb der Klinopyroxen/Wasser-Kurve verläuft.

Der Einfluß des Fe/Mg-Verhältnisses auf das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis in Pyroxenen wurde von Taylor et al 1965 an Pyroxen-führenden Steinmeteoriten untersucht. In Abb.19 haben Taylor et al den Molenbruch Fe/Fe+Mg gegen das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis aufgetragen. Auffällig ist die geringe Streuung des $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisses bei großen Änderungen des Molenbruchs (von 20 bis 70 Mol-prozent).

Untersuchungen in den "Layered Gabbros" der Skaergaard Intrusion (Taylor und Epstein 1963) führten zu dem gleichen Ergebnis. Eine Änderung in Fe/Mg+Fe von 30 auf 70 Mol-prozent hatte keinen Einfluß auf das Sauerstoffisotopenverhältnis der Pyroxene.

Der Einfluß des Ca ist noch nicht untersucht worden.

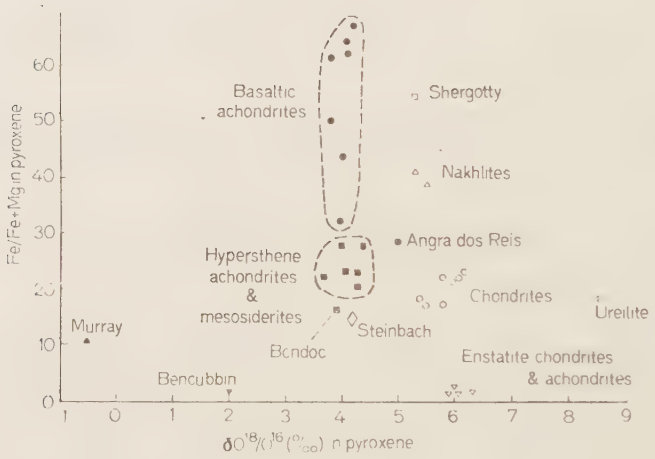


Abb. 19:

Beziehung zwischen Fe/Fe+Mg und $^{18}O/^{16}O$ für Pyroxene aus Meteoriten (nach Taylor et al 1965)

Es ist zu vermuten, daß die Kationen Ca, Fe, Mg, Mn, Ni etc. keinen großen Einfluß auf das Sauerstoffisotopenverhältnis der Pyroxene haben. Ähnlich wie bei den Feldspäten könnte der Ersatz des Si durch Al (starke Si-O-Bindung gegen schwache Al-O-Bindung) den Hauptteil der beobachteten Isotopieeffekte ausmachen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die in Abb.20 dargestellte Verteilung Pyroxen/Wasser sowohl für Klinopyroxene als auch für Orthopyroxene in guter Näherung herangezogen werden kann. Zur Klärung der aufgeworfenen Fragen können nur experimentelle Untersuchungen beitragen.

5.3 Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Olivin und Wasser

Sievers (1970) hat die Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Olivin und Wasser bestimmt. Die relative Lage dieser Verteilungskurve ist im Vergleich zu derjenigen anderer Minerale sicher nicht richtig.

Betrachtet man an natürlichen Proben gemessene Fraktionierungen zwischen Pyroxen und Olivin, so findet man die Pyroxene gegenüber Olivin an ^{18}O angereichert (Tab.8). Dies bedeutet, daß die Olivin/Wasser-Kurve zumindest bei hohen Temperaturen noch unterhalb der Pyroxen/Wasser-Kurve liegen muß. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Sievers (1970).

Der Mittelwert der Fraktionierung $\triangle$(Pyroxen/Olivin) liegt für die Basalte bei $0{,}35^{o}/oo$. Dies bedeutet, daß bei etwa $1100^{o}C$ die Olivin/Wasser-Kurve um diesen Betrag unterhalb der Pyroxen/Wasser-Kurve verläuft. Für die letzten drei Proben der Tab.8, für die eine Erstarrungstemperatur von ungefähr $850^{o}C$ angenommen wird, beträgt der Mittelwert der Fraktionierung bereits $1{,}2^{o}/oo$.

Wir konstruieren mit diesen beiden Werten die Olivin/Wasser-Kurve zwischen $1100^{o}C$ und $800^{o}C$ (Abb.20). Der weitere Verlauf der Kurve ist grob abgeschätzt. Dabei berücksichtigen wir, daß das Minimum einer Fraktionierungskurve bei umso tieferen Temperaturen liegt, je geringer das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis des Minerals ist (Abb.23).

Der Verlauf unserer abgeschätzten Kurve korreliert nicht mit Sievers Angaben. Die notwendige Verschiebung der von Sievers erstellten Kurve von etwa $4^{o}/oo$ ist wahrscheinlich auf den falsch bestimmten Isotopengehalt des Ausgangswassers zurückzuführen. Dieser ist nicht direkt, d.h. durch Umsetzen mit BrF_5, sondern über CO_2-H_2O-Austausch (s.S. *29*) bestimmt. Da-

durch sind wahrscheinlich seine Messungen mit einem systematischen Fehler behaftet.

Tabelle 8:

Gesteine	δ(Klinop.)	δ(Olivin)	Δ(Klinop./ Olivin)	Autoren
Basalt	5,41	4,93	0,48	Anderson et al (1971)
"	4,93	4,86	0,07	"
"	5,00	4,78	0,22	"
"	5,25	5,18	0,07	"
"	5,06	4,75	0,31	"
"	5,19	4,83	0,36	"
"	5,60	5,00	0,60	"
"	5,36	4,96	0,67	"
"	6,34	6,25	0,09	"
Mondbasalt	5,74	5,14	0,60	Onuma et al (1970)
Olivin-Hypersthen-Chondrit	6,1	4,5	1,6	Taylor et al (1965)
Chondrit	- 0,5	- 0,21	0,29	Taylor (1967)
Hypersthen-Olivin-Gabbro	5,6	4,5	1,1	Taylor, Epstein (1962)
Olivin-Pyroxenit	6,3	5,1	1,2	"
Peridotit (Oliv.-Bomb.	6,4	5,1	1,3	"

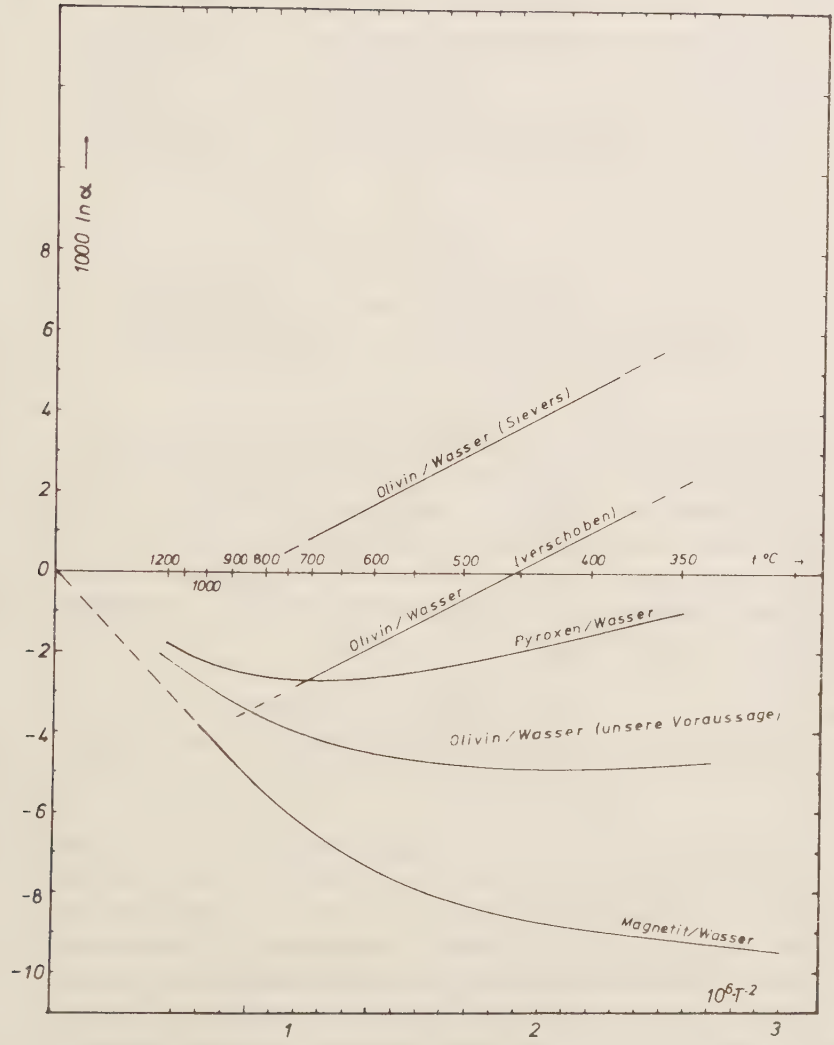


Abb. 20: Eine Voraussage zur Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Olivin und Wasser; ihre relative Lage zur Fraktionierung Pyroxen/Wasser

Abgesehen von dieser notwendigen Verschiebung der Kurve von höheren zu niedrigeren Werten von 1000 $\ln\alpha$, stimmt die von Sievers bestimmte Steigung der Olivin/Wasser-Kurve nicht mit unserer Voraussage überein. Würde man dennoch die von Sievers gefundene Steigung als richtig ansehen, so ist dies der erste Fall einer Überkreuzung zweier Fraktionierungskurven (in diesem Fall mit Pyroxen).

5.4 Stellt die experimentell bestimmte Verteilung zwischen Muskovit und Wasser eine Gleichgewichtsverteilung dar?

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt gelten die Sauerstoffisotopenverteilungen von Calcit/Wasser, Quarz/Wasser, Feldspäte/Wasser, Muskovit/Wasser und Magnetit/Wasser als die am besten untersuchten Systeme. Diese Verteilungen werden als Gleichgewichtsverteilungen angesehen, weil man die Ausgangszusammensetzung im System Mineral/Wasser so wählte, daß man die Gleichgewichtskurve von beiden Seiten annähern konnte.

Dennoch gibt es - als ein Resultat dieser Arbeit - Anzeichen dafür, daß die Muskovit/Wasser-Kurve (Abb.14) einer Überprüfung bedarf, wie im folgenden gezeigt werden soll:

Der Mittelwert aller Fraktionierungen zwischen Quarz und Muskovit, die in metamorphen Geseinen gemessen wurden, liegt bei $\triangle$(Quarz/Muskovit) = 3,2°/oo (Abb.21). Die für diese Gesteine mit dem Quarz/Magnetit-Thermometer gemessenen Bildungstemperaturen liegen bei etwa 600°C. Betrachtet man Abb.14, in der die Quarz/Wasser-Kurve und die Muskovit/Wasser-Kurve aufgetragen sind, so stellt man fest, daß eine Differenz dieser beiden Kurven von 3,2°/oo einer Bildungstemperatur von etwa 320°C entspricht und nicht wie gefordert von etwa 600°C. Für diesen hohen (um 1°/oo zu hohen) δ-Wert und die daraus ab-

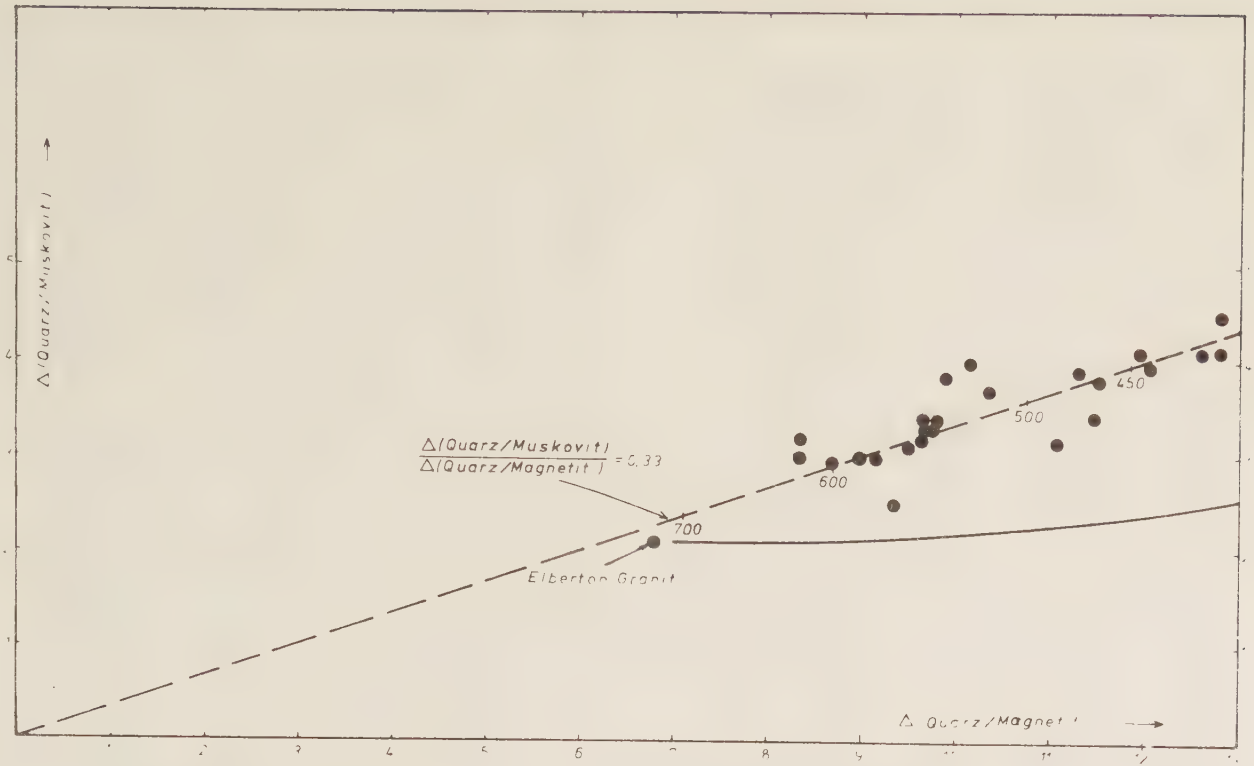


Abb. 21 Konkordanzdiagramm Δ(Quarz/Muskovit) gegen Δ(Quarz/Magnetit); ausgezogene Linie: nach experimentellen Ergebnissen; unterbrochene Linie: nach Meßwerten an natürlichen Gesteinen.

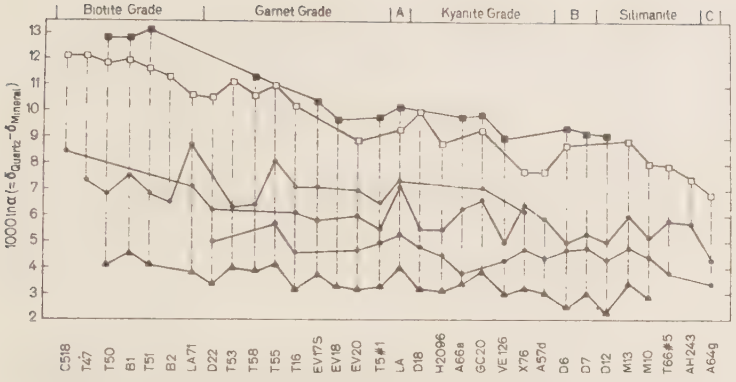
leitbare zu niedrige Bildungstemperatur wurden bislang retrograde Effekte verantwortlich gemacht.

Für eine Neueinstellung des Sauerstoffisotopengleichgewichts während der Abkühlung sind der Muskovit und allgemein die Glimmer besonders anfällig (Taylor 1968; Garlick 1967, 1969; Friedrichsen 1970).

Anhand der Magnetit/Wasser-Kurve konnte nun das abweichende Verhalten der Quarz/Muskovit-Fraktionierung näher untersucht werden. Dazu wurden mit Hilfe der experimentell ermittelten Verteilungen Quarz/Wasser, Magnetit/Wasser und Muskovit/Wasser für mehrere Temperaturen die zugehörigen Fraktionierungen Quarz/Muskovit und Quarz/Magnetit gebildet und in ein Diagramm $\triangle$(Quarz/Muskovit) gegen $\triangle$(Quarz/Magnetit) eingetragen (Abb.21). Die ausgezogene Linie stellt diesen Zusammenhang graphisch dar.

Es wurde nun geprüft, inwieweit die an natürlichen Gesteinen gemessenen Fraktionierungen Quarz/Magnetit und Quarz/Muskovit diese Kurve erfüllen. Gesteine, die bei unterschiedlichen Temperaturen entstanden sind und die man von vornherein grob nach steigender Bildungstemperatur klassifizieren konnte, sind von Garlick 1967 und 1969 untersucht worden. In Abhängigkeit vom Metamorphosegrad untersuchte er regionalmetamorphe Gesteine der Biotit-Zone, der Granat-Zone, der Disthen-Zone und der Sillimanit-Zone. Die an diesen Proben gemessenen Fraktionierungen zwischen Quarz und allen anderen in der jeweiligen Paragenese vorhandenen Mineralen sind in Abb.22 aufgeführt (Garlick 1969). Enthält ein Gestein z.B. Quarz, Muskovit und Magnetit, so sind untereinander aufgeführt:

Fraktionierung $\triangle$(Quarz/Magnetit): schwarzes Quadrat
" $\triangle$(Quarz/Granat): ausgefüllte Kreise
" $\triangle$(Quarz/Muskovit): schwarze Dreiecke



Isotopenfraktionierung zwischen Quarz und: Magnetit (■), Ilmenit (□), Chlorit (◒), Biotit (◑), Granat (●), Muskovit (▲).

Abb. 22: Nach Garlick (1969)

Jeder Paragenese mit Quarz, Muskovit und Magnetit als Gemengteile wurden die Fraktionierungen △(Quarz/Muskovit) und △(Quarz/Magnetit) entnommen und in Abb.21 eingetragen. Zusätzlich wurden noch Meßpunkte anderer Autoren verwandt. Es fällt auf, daß alle Meßpunkte oberhalb der theoretisch erwarteten Kurve liegen. Dies kann mit der bereits erwähnten retrograden Umbildung von Muskovit in Verbindung gebracht und erklärt werden. Dennoch sollten bei retrograden Vorgängen, bei denen, wie hier angenommen, nur der Muskovit das Sauerstoffisotopenverhältnis ändert, alle Meßpunkte unregelmäßig verteilt liegen. Die Meßpunkte sind hier aber nicht unregelmäßig verteilt, sondern scharen sich um eine Gerade mit positiver Steigung, deren Verlängerung durch den Nullpunkt des Konkordanz-Diagrammes geht. Wie ändert sich die Fraktionierung Quarz/Muskovit, wenn retrograd nur der Muskovit sein Isotopenverhältnis ändert und der Quarz unbeeinflußt bleibt? Theoretisch lassen sich folgende Möglichkeiten unterscheiden:

Annahme 1: Das Sauerstoffisotopenverhältnis des Gesamtsystems bleibt bei Temperaturerniedrigung konstant.

Folgerung: Alle Meßpunkte fallen unter die in Abb.21 ausgezogen eingezeichnete Gleichgewichtskurve.

Erklärung: Mit abnehmender Temperatur wird die Fraktionierung Muskovit/Wasser größer und demzufolge die Fraktionierung Quarz/Muskovit kleiner, da die Quarz/Wasser-Kurve oberhalb der Muskovit/Wasser-Kurve liegt (Abb.14).

Annahme 2: Das Sauerstoffisotopenverhältnis des Gesamtsystems ändert sich durch Zufuhr einer ^{18}O-reichen wässerigen Phase (z.B. magmatisches Wasser).

Folgerung: Alle Meßpunkte fallen unter die Gleichgewichtskurve.

Erklärung: Durch Austausch mit ^{18}O-reichen Wassern wird auch der Muskovit an ^{18}O angereichert. Die Differenz der δ-Werte wird mithin kleiner.

Annahme 3: Das Sauerstoffisotopenverhältnis des Gesamtsystems ändert sich durch Zufuhr einer ^{18}O-armen, fluiden Phase (z.B. Oberflächenwasser).

Folgerung: Die Meßpunkte liegen oberhalb der Gleichgewichtskurve.

Erklärung: Bei Austausch mit ^{18}O-armen Wassern verarmt auch der Muskovit an ^{18}O. Die Differenz der δ-Werte wird größer.

Der Fall 3 wird näher untersucht, da nur hier die Meßpunkte oberhalb der Gleichgewichtskurve liegen.

Annahme 3a: Die Temperatur ist für alle Gesteine gleich. Verschiedene Gesteine tauschen mit verschieden an ^{18}O verarmten Wassern aus.

Folgerung: Die Meßpunkte liegen unregelmäßig.

Erklärung: Die Fraktionierung Quarz/Muskovit ist in diesem Fall abhängig von der Temperatur und dem ^{18}O-Gehalt der fluiden Phase. Streuen die ^{18}O-Werte der Wasser, so streuen auch die Fraktionierungen.

Annahme 3b: Die Austauschtemperatur ist unterschiedlich, die Wasser sind nicht einheitlich.

Folgerung: Die Meßwerte streuen willkürlich.

Erklärung: wie 3a.

Annahme 3c: Der ^{18}O-Gehalt des Wassers ist für alle Gesteine gleich. Der Austausch soll für verschiedene Gesteine bei verschiedenen Temperaturen erfolgen.

Folgerung: Die Meßwerte streuen willkürlich.

Erklärung: Die Meßwerte hängen von der Temperatur ab, bei der die ^{18}O-arme fluide Phase zugeführt wurde. Es war angenommen, daß dies bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgt.

Annahme 3d: Der ^{18}O-Gehalt des Wassers ist für alle Gesteine gleich. Der Austausch soll für alle Gesteine bei einer Temperatur stattfinden.

Folgerung: Alle Meßpunkte liegen auf einer Linie mit positiver Steigung, die oberhalb der Gleichgewichtskurve verläuft.

Erklärung: Alle Muskovite: diejenigen, die ursprünglich bei hohen, als auch diejenigen, die ursprünglich bei tieferen Temperaturen gebildet wurden, zeigen nach erfolgtem Isotopenaustausch das gleiche $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis. Subtrahiert man daher von der temperaturabhängigen Verteilung Quarz/Wasser den konstanten Wert der Verteilung Muskovit/Wasser, so erhält man wieder eine Gerade mit der Steigung der Quarz/Wasser-Kurve.

Von allen angenommenen retrograden Einflüssen ist nur der Fall 3d geeignet, die beobachteten Verhältnisse zu erklären. Die in diesem Fall gemachten Voraussetzungen sind allerdings so speziell, daß sie kaum als Erklärung herangezogen werden können.

Es ist schwierig einzusehen, daß den in Abb.22 aufgeführten Gesteinen, die mehreren räumlich weit getrennten regionalen Abfolgen entstammen, postkristallin fluide wässerige Phasen von genau gleicher Sauerstoffisotopenzusammensetzung zugeführt wurden. Es ist noch unwahrscheinlicher, daß diese Zufuhr in jedem Fall bei derselben Temperatur erfolgte.

Aus diesen Erörterungen ergibt sich, daß retrograde Einflüsse allein nicht als Erklärung für die abweichenden Quarz/Muskovit-Verteilungen herangezogen werden können. Es muß vielmehr der Schluß gezogen werden, daß im Konkordanzdiagramm $\triangle$(Quarz/Muskovit) v. s. $\triangle$(Quarz/Magnetit) nicht die ausgezogene Linie, die unter Zugrundelegung experimenteller Daten konstruiert wurde, die Gleichgewichtsbildung anzeigt, sondern die gestrichelte Linie die wahre Gleichgewichtskurve darstellt. Dann muß aber eine der experimentell bestimmten Verteilungen, die zur Herleitung der ausgezogenen Kurve in Abb.21 herangezogen wurden, falsch sein. Dies ist bemerkenswert, weil man gerade diese Verteilungen bisher als besonders zuverlässig ansah.

Da das Quarz/Magnetit-Thermometer und das Feldspat/Magnetit-Thermometer übereinstimmende Temperaturen liefern, wird an der Richtigkeit der Verteilung Quarz/Wasser und Magnetit/Wasser nicht gezweifelt. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß die Muskovit/Wasser-Kurve korrigiert werden muß. Unter Zuhilfenahme der Quarz/Wasser-Kurve und der gestrichelten Kurve aus Abb.21 wird ein Vorschlag für eine neue Muskovit/Wasser-Kurve gemacht (Abb.23, Kurve 6).

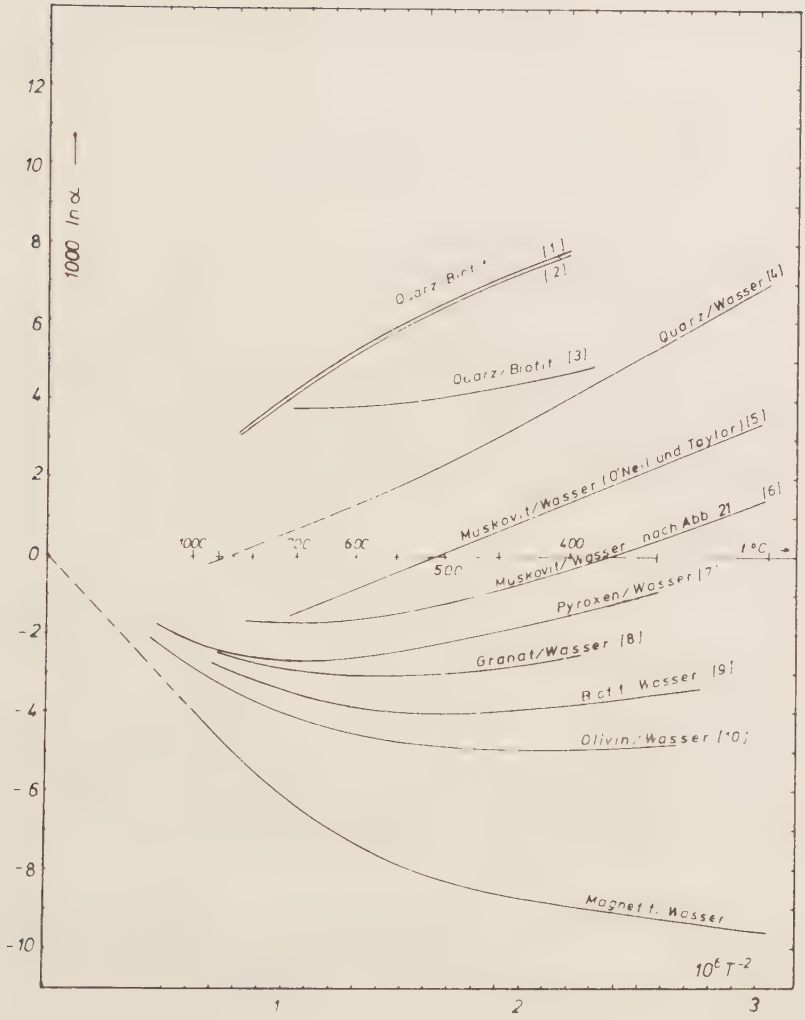


Abb. 23: Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Mineralpaaren und zwischen Mineral und Wasser

Die Bestimmung der Werte für $\triangle$(Quarz/Muskovit) erfolgt mit den Gleichungen

$$\delta(\text{Muskovit}) = \triangle(\text{Quarz/Muskovit}) - \delta(\text{Quarz})$$

$$\triangle(\text{Quarz/Muskovit}) = 0{,}33\ \triangle(\text{Quarz/Magnetit})$$

Abschließend muß festgestellt werden, daß retrograde Umbildungen nicht vollkommen ausgeschlossen werden sollen. Die Streuung der Meßpunkte um die Gerade in Abb.21 ist wahrscheinlich eine Folge retrograder Einflüsse. Es sollte aber dargelegt werden, daß die in der Natur beobachteten zu hohen Quarz/Muskovit-Verteilungen nicht allein eine Folge dieser Einflüsse sind, sondern daß die hauptsächliche Ursache in einer wahrscheinlich falsch bestimmten Verteilung Muskovit/wasser zu suchen ist.

5.5 Eine Abschätzung der Verteilung zwischen Biotit und Wasser und Granat und Wasser

Der Verlauf dieser Verteilungen in Abhängigkeit von der Temperatur kann - ähnlich wie beim Muskovit - vorausgesagt werden, wenn die Quarz/Biotit- und Quarz/Granat-Fraktionierungen jeweils gegen Quarz/Magnetit aufgetragen werden.

Ein Konkordanzdiagramm $\triangle$(Quarz/Biotit) gegen $\triangle$(Quarz/Magnetit) wurde von Taylor 1968 angegeben. Das Diagramm von Taylor ist - mit unseren Temperaturangaben versehen - in Abb.24 dargestellt. Aus diesem Diagramm liest man die Beziehung

$$\triangle(\text{Quarz/Biotit}) = 0{,}59 \cdot \triangle(\text{Quarz/Magnetit})$$

ab. Mittels der Gleichung

$$\delta(\text{Biotit}) = \triangle(\text{Quarz/Biotit}) - \delta(\text{Quarz})$$

läßt sich die Verteilung Biotit/Wasser für jede Temperatur ausrechnen. Sowohl die Quarz/Biotit-, als auch die Biotit/Wasser-Verteilung sind in Abb.23 (Kurve 2 und 9) dargestellt.

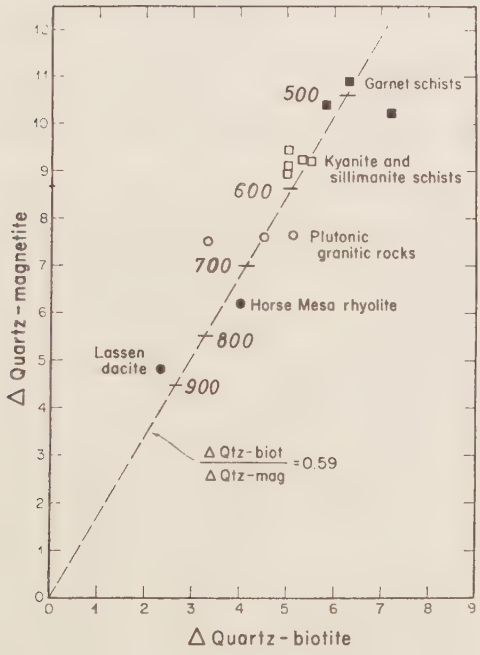


Abb. 24: Konkordanzdiagramm nach Taylor (1968)

Wir haben die Verteilung Quarz/Biotit und Quarz/Muskovit gegeneinander aufgetragen, um die so gewonnene Biotit/Wasser-Kurve zu überprüfen. Für Abb.25 wurden wieder die Daten von

Garlick verwandt:

$$\triangle(\text{Quarz/Biotit}) = 1{,}82 \cdot \triangle(\text{Quarz/Muskovit})$$

Die Temperaturzuordnung geschieht hier mit dem Quarz/Muskovit-Thermometer. Aus

$$\delta(\text{Biotit}) = \triangle(\text{Quarz/Biotit}) - \delta(\text{Quarz})$$

erhält man dann die Verteilung zwischen Biotit und Wasser.

Wenn die experimentell bestimmte Muskovit/Wasser-Kurve für die Temperaturzuordnung verwendet wird, erhält man eine Verteilung Quarz/Biotit, die von der oben bestimmten erheblich abweicht. Dies zeigt Abb.23 (Kurve 3). Benutzt man allerdings die auf Grund der Befunde des vorigen Kapitels vorausgesagte Muskovit/Wasser-Verteilung, so erhält man eine Quarz/Biotit-Kurve, die sich im Temperaturbereich von 700°C bis 400°C um nur 0,1°/oo von der ersten Ableitung unterscheidet. In Abb.23 zeigt dies Kurve 1. Dies ist ein weiterer Anhalt dafür, daß die Muskovit/Wasser-Verteilung einer Überprüfung bedarf. Ob das Fe/Mg-Verhältnis in den Biotiten einen Einfluß auf das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis hat, muß experimentell untersucht werden.

Die Herleitung der Granat/Wasser-Verteilung (Abb.23, Kurve 8) soll nicht näher erörtert werden. Zur Konstruktion wurde Abb.26 verwandt. Inwieweit die Streuung der Punkte von der chemischen Zusammensetzung abhängt, bedarf einer Klärung.

Biotit und Granat sind für die weitere Sauerstoffisotopenforschung von großer Bedeutung. Von allen Glimmern ist Biotit am weitesten verbreitet. Er kommt nicht nur in vielen Metamorphiten, sondern auch in den meisten Intrusivgesteinen vor. Als Phlogopit trifft man ihn in Ultramafititen und Karbonatiten. In ähnlicher Weise tritt der Granat als Spessartin und Andradit im niedrigmetamorphen Bereich auf. Almandin und Py-

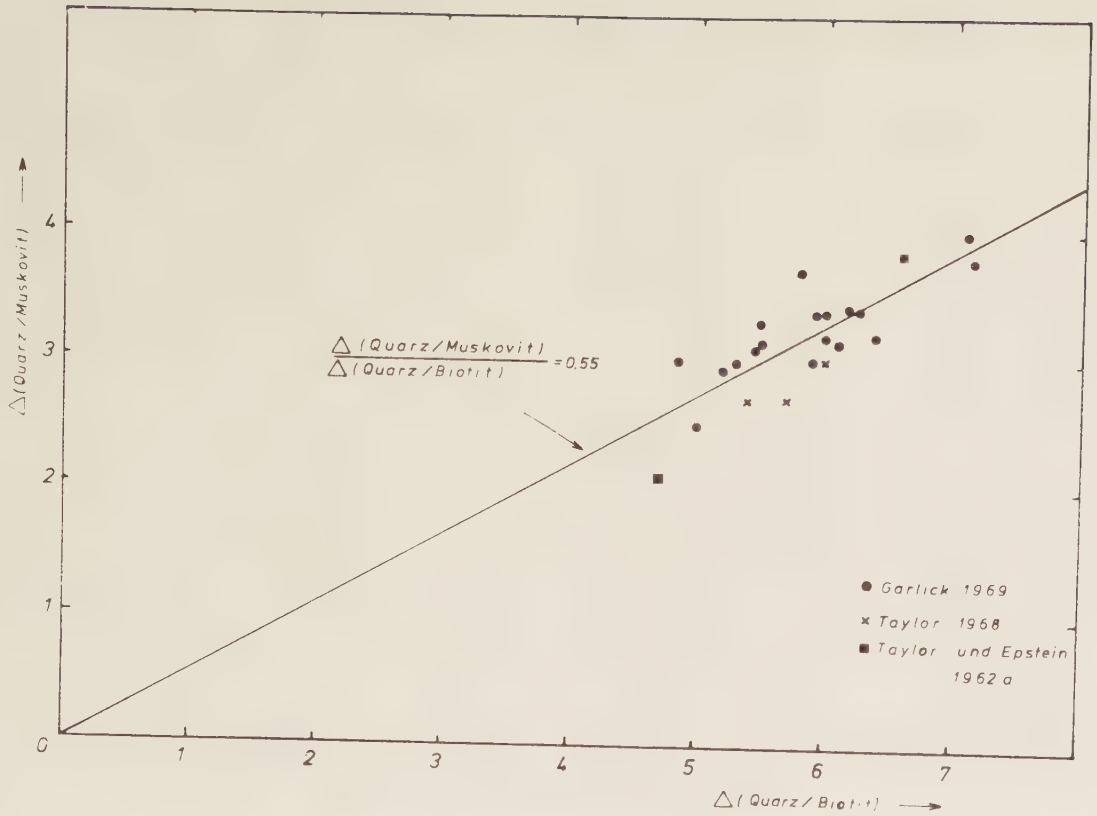


Bild 2: Korrelationsdiagramm Δ(Quarz/Muskovit) gegen Δ(Quarz/Biotit)

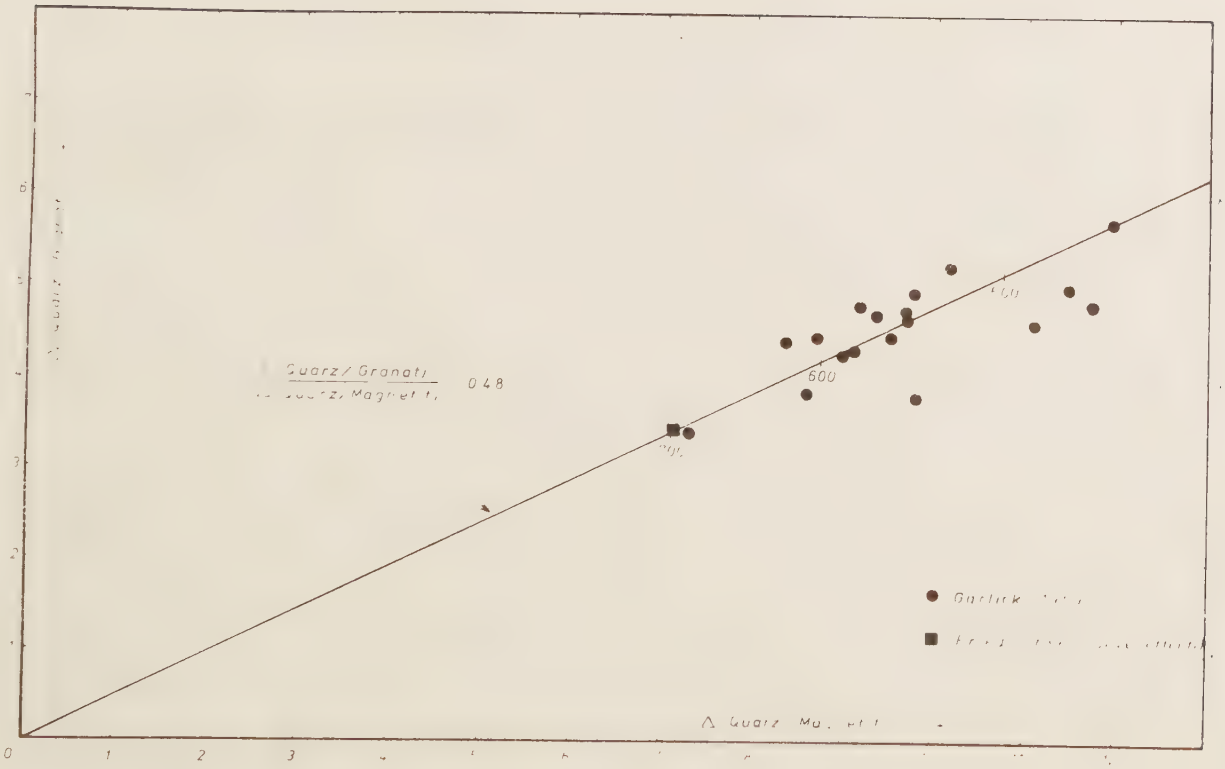


Abb. 26 Konkordanzdiagramm Δ(Quarz/Granat)

rop sind unter Mantelbedingungen stabil. Lohnend - und vor allem durchführbar - sind Sauerstoffisotopenuntersuchungen an Biotiten, die man durch Erhitzen mit einer wässerigen Salzlösung zum Sauerstoffisotopenaustausch anregen kann. Besonders interessant wäre die gleichzeitige Bestimmung des H/D-Verhältnisses, das Auskunft über das bei der Kristallisation vorhandene Wasser (Mantelwasser, Oberflächenwasser) sowie Erkenntnisse über Art und Grad von Umkristallisationen liefern könnte.

Die Synthese von Pyrop gelingt bei hohen Drucken ($\approx$ 10 kb) und Temperaturen ($\approx$ 1000^{o}C) (Yoder 1955; Hsu 1968; Boyd und England 1962). Dieser Granat neigt aber selbst unter diesen extremen Bedingungen zu metastabiler Kristallisation (Cohen et al 1967), was Gleichgewichtsuntersuchungen unmöglich macht. Wenn man Sauerstoffisotopenuntersuchungen an Granaten wagt, sollte man mit Spessartin beginnen, der bereits bei 410^{o}C und Drucken oberhalb 200 bar stabil ist.

5.6 Temperaturbestimmungen am Grimstadgranit mit Hilfe des Quarz/Magnetit-Thermometers

Die Granitproben, wie auch die nachfolgend beschriebenen Pegmatitproben, wurden gemeinsam mit Herrn Dr. Friedrichsen in Südnorwegen gesammelt. Der Grimstadgranit ist ein in Paragneisen gelegener, grobkörniger roter Mikrolin-Granit mit den Phasen Quarz, Alkalifeldspat, Plagioklas, Biotit und Magnetit. Die eiszeitliche Abrasion hat den Pluton tief angeschnitten, so daß es möglich ist, fortschreitend vom Rande bis zum Kern Proben zu schlagen. Für den Grimstadgranit nimmt man magmatischen Ursprung an, da er scharfe Kontakte zum Nebengestein zeigt und beim Aufstieg mitgerissene amphibolitische Bruchstücke als Einschlüsse enthält.

Es sollte die Kristallisationstemperatur des Granits bestimmt werden. Von Barth waren bereits einmal Temperaturbestimmungen mit dem Zweifeldspat-Thermometer durchgeführt worden (bei diesem Thermometer ist die Verteilung des Natriums zwischen Alkalifeldspat und Plagioklas ein Maß für die Temperatur). Fortschreitend vom Rande bis zum Kern des Plutons wurden mit dem Zweifeldspat-Thermometer abnehmende Temperaturen von 550°C bis 500°C gemessen (Barth 1956). Dieser Temperaturtrend ist dem Feldspat zuzuschreiben, der im Kern des Granits am längsten retrograden Einflüssen ausgesetzt war (s.S.*107*).

An 10 Proben des Grimstadgranits wurden die $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisse der Phasen Quarz, Alkalifeldspat, Plagioklas, Biotit und Magnetit gemessen. Die Meßwerte sind von Friedrichsen (1970) veröffentlicht. Mit Hilfe der von uns erstellten Quarz/Magnetit-Kurve wurden die Bildungstemperaturen der Gesteinsproben bestimmt. Da die Verteilung zwischen Magnetit und Wasser 1970 nur vorläufig bekannt war und eine neue Quarz/Wasser-Kurve inzwischen veröffentlicht wurde, ergeben sich andere Temperaturwerte als Friedrichsen sie 1970 mitteilte.

Die Temperaturen der letzten Gleichgewichtseinstellung, die mit der Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Quarz und Magnetit bestimmt wurden, sind in der letzten Spalte der Tab.9 aufgeführt.

Winkler und v. Platen (1960) ermittelten die Temperatur einer granitischen Erstschmelze, die sich bei 2 kb Wasserdruck aus Gneisen mit unterschiedlichem Natrium/Calcium-Verhältnis bildet. In Abhängigkeit vom Albit/Anorthit-Verhältnis (Ab/An) erhielten sie für die eutektische Schmelztemperatur:

670°C	bei Ab/An	=	∞
675°C	bei Ab/An	=	7,8
695°C	bei Ab/An	=	3,8
705°C	bei Ab/An	=	1,8

Nach Versuchen von Boettcher und Wyllie (1968) beginnt ein Granit mit einer Zusammensetzung von 34,8% Quarz, 31,5% Plagioklas und 29% Orthoklas in Abhängigkeit vom Wasserdruck bei unterschiedlichen Temperaturen zu schmelzen:

bei	1 kb	bei	715°C
bei	5 kb	bei	640°C
bei	10 kb	bei	620°C

Der von uns mit dem Quarz/Magnetit-Thermometer bestimmte Mittelwert von 640°C $\pm$ 30°C fällt in das durch Aufschmelzversuche eingegrenzte Temperaturintervall. Im Vergleich zu den Pegmatiten (s. unten) liegt die Temperatur der letzten Gleichgewichtseinstellung für den Granit um 40°C tiefer.

Tab. 9: Proben vom Grimstadgranit

Bezeichnung der Fundstelle	δ(Quarz)	δ(Bi)	δ(Mt)	Δ(Q/Mt)	Δ(Q/Fsp)	t(Q/Mt) [°C]
A 1	8,7	2,5	1,1	7,6	0,6/0,3	660
H 4	8,7	-	1,2	7,5	0,6	665
G 4	9,0±0,2	-	0,9	8,0	-	645
A 4	8,8	-	1,2	7,6	-	660
G 2	8,6	4,42	0,1	8,4	0,2(-1,0)	620
M 1	8,3	-	-	8,2	1,0	630
B 3	8,6	5,7	0,2	8,4	0,2	620
U 1	8,8	3,4	-	8,7	2,0	610
R 1	8,7	-	-	8,6	1,0	615

Fsp = Feldspat
Bi = Biotit
Mt = Magnetit
Q = Quarz

δ-Werte von Friedrichsen (1970)

5.7 Temperaturbestimmungen an Pegmatiten und Schriftgraniten von Evje-Iveland (Norwegen)

Untersucht wurden Pegmatit-Körper aus dem Gneisareal um Evje-Iveland (Norwegen). Diese in den Gneis oder Amphibolit eingeschalteten linsen- und gangartigen Pegmatite bestehen fast ausschließlich aus Quarz und Alkalifeldspat. Gelegentlich findet man in unterschiedlicher Anreicherung Magnetit, Biotit, Muskovit, An-armen Plagioklas, Granat und andere, oftmals seltene Minerale. In fast allen Pegmatitkörpern gibt es neben den grobspätigen Verwachsungen von Alkalifeldspat und Quarz auch myrmekitische Verwachsungen von Quarz und Feldspat, die als Schriftgranite bezeichnet werden. Die Schriftgranite werden als gasreiche Restdifferenziate granitischer Schmelzen aufgefaßt oder aber als bei der Wiederaufschmelzung granitoider Gesteine entstehende Mobilisate. Eine der möglichen Erklärungen für die Entstehung der Schriftgranite folgt aus ihrer Verwachsung:
Es könnten eutektische Schmelzen im System Alkalifeldspat-Quarz-gasreiche Phase sein.

Zur Bestimmung der Kristallisationstemperatur der Pegmatite und Schriftgranite ist die Sauerstoffisotopenfraktionierung von Quarz und Feldspat nicht zu verwenden, da - bedingt durch die Parallelität der Quarz/Wasser- und Feldspat/Wasser-Kurve - die Größe Δ (Quarz/Feldspat) zwischen 800°C und 400°C einen nahezu konstanten Wert aufweist und zudem noch vom An-Gehalt des Feldspates abhängt. In Tab.10 sind für zwei verschiedene An-Gehalte und drei Temperaturen die zugehörigen Δ (Quarz/Feldspat)-Werte eingetragen:

Tab. 10: Werte von Δ(Quarz/Feldspat)

	800°C	600°C	400°C
An 0	1,18	1,0	1,1
An 40	1,5	1,5	1,9

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß Fraktionierungen zwischen Quarz und Alkalifeldspat, wenn es Gleichgewichtsfraktionierungen sein sollen, nicht kleiner als $1^{o}/oo$ und nicht größer als $1,2^{o}/oo$ sein dürfen. Von 13 gemessenen Schriftgraniten erfüllen 5 diese Forderung:

Tabelle 11:

Bezeichnung	δ(Quarz)	δ(Feldspat)	$\triangle$(Quarz/Feldspat)
CC	-25,58	-26,77	1,19
P	-25,64	-26,74	1,1
YY	-26,34	-27,43	1,09
KK	-26,15	-27,16	1,01
L	-25,99	-27,17	1,18
V	-25,76	-26,76	1,0
PP	-25,22	-26,6	1,38
N	-26,0	-27,45	1,45
M	-25,8	-27,45	1,65
AA	-25,98	-27,48	1,5
W	-25,78	-27,35	1,57
U	-25,86	-27,30	1,44
O	-25,92	-27,38	1,46

Die restlichen liegen innerhalb $0,1^{o}/oo$ um den Mittelwert von $1,5^{o}/oo$. Dieser Wert wäre verträglich mit einem An-Gehalt der Feldspäte von 40% (s. Tab.10). Da es sich hier aber um Alkalifeldspäte mit höchstens 10% An-Komponente handelt, muß man

postkristallin Isotopenaustausch der Feldspäte mit von außen zugeführten an ^{18}O-verarmten Wassern annehmen, die in diesem Fall einen um 0,4°/oo kleineren ^{18}O-Gehalt aufweisen als die wässerige Phase, aus der die Quarze kristallisierten.

Die Werte von 1,1°/oo ± 0,1°/oo der ersten sechs Meßwerte sprechen nicht gegen postkristalline Umkristallisation (Δ-Werte von 1,1°/oo können einer Temperatur von 700°C, aber auch von 400°C zugeordnet werden). Sie zeigen aber an, daß das System geschlossen gewesen sein muß, wenn Umbildungen stattfanden.

An 4 Proben der Schriftgranite ist es möglich, Temperaturbestimmungen durchzuführen:

Tabelle 12:

Bezeichnung der Proben	δ(Quarz)	δ(Fsp)	δ(Mt)	δ(Bi)	Δ(Q/Mt)	Δ(Q/Bi)	T in °C
V	25,76	26,76	33,1		7,34		685
AA	25,98	27,48	33,0		7,02		700
YY	26,34	27,43		30,76		4,42	680
O	25,92	27,38		30,51		4,59	660

Fsp = Feldspat
Mt = Magnetit
Bi = Biotit
Q = Quarz

Diese sind einmal mit Magnetit und zum anderen mit Biotit verwachsen. Das Quarz/Magnetit-Thermometer liefert für die Pro-

ben V und AA Temperaturen um 690°C und das Feldspat/Magnetit-Thermometer ebenfalls, wenn man den retrograd erklärten Isotopenaustausch der Feldspäte (0,4°/oo) mit in Rechnung stellt. Zwei Quarz/Biotit-Fraktionierungen, die bemerkenswert dicht beieinanderliegen, liefern Erstarrungstemperaturen von 680°C und 660°C. Letztere Temperaturwerte sind der vorläufigen Quarz/Biotit-Kurve entnommen (Abb.23), die noch experimentell bestätigt werden muß.

An Proben von grobspätig verwachsenem Alkalifeldspat, Quarz und Magnetit, deren Fraktionierungen von Friedrichsen 1970 gemessen wurden, konnten ebenfalls unter Anwendung des Quarz/Magnetit- und des Feldspat/Magnetit-Thermometers Temperaturen um 690°C ermittelt werden (s. Tab.13).

Tab. 13: Pegmatite

	δ(Q)	δ(Fsp)	δ(Mt)	Δ(Q/Fsp)	Δ(Q/Mt)	t(Q/Mt)
Pegmatit 2,5 m v. Kontakt	8,62	7,0	1,4	1,6	7,2	690°C
grober Schriftgranit	8,30	6,7	1,73	1,6	6,57	735°C
grob-kristalliner Pegmatit	8,72	7,68	1,43	1,0	7,3	685°C
grob-kristalliner Pegmatit	8,32	7,0	1,22	1,3	7,1	695°C
grober Pegmatit	8,64		1,98		6,7	730°C
Aventurin-Pegmatit (Bjordammen)	11,61	10,12	5,25	1,5	6,4	745°C

Q = Quarz, Fsp = Feldspat, Mt = Magnetit
δ-Werte von Friedrichsen (unveröffentlicht)

Die Übereinstimmung der an Pegmatiten und Schriftgraniten gemessenen Temperaturen von etwa 680°C bis 700°C können folgendermaßen gedeutet werden:
In einem Gesteinsareal von katazonalen Metamorphiten, Migmatiten, Graniten und Pegmatiten erfolgte unter den Bedingungen hochgradiger Metamorphose teilweise Aufschmelzung der Gneise. Die entstehenden leukokraten Schmelzen liefern Gesteine der Zusammensetzung Quarz, Alkalifeldspat, Plagioklas (An0-10).

Die für den Beginn dieser Anatexis notwendigen Temperaturen sind experimentell bestimmt worden (Tuttle und Bowen 1958; Luth et al 1964; Winkler 1967). Sie reichen von etwa 680°C bei einem Wasserdruck von 2000 bar bis 660°C bei 4000 bar. Unsere Temperaturangaben für die Pegmatite und Schriftgranite stimmen mit diesen Ergebnissen gut überein.

5.8 Retrograde Einflüsse

Wenn eine Mineralvergesellschaftung, die sich bei hoher Temperatur stabil gebildet hat (z.B. ein aus Mergeln entstandener Amphibolit), langsam wieder abkühlt, so kann es vorkommen, daß die bei hohen Temperaturen nebeneinander beständigen Mineralassoziationen instabil werden und in niedergradige Metamorphite umgewandelt werden. So kann aus einem Hornblende und Plagioklas führenden Amphibolit eine Mineralparagenese der Grünschieferfacies entstehen. Diese retrograden Umbildungen sind aber selten isochemisch. Sie sind fast immer von einer neuerlichen Zufuhr von H_2O, CO_2 und salzhaltigen, wässerigen oder fluiden Phasen begleitet (Winkler 1967), die auf Scherflächen, Klüften und Poren das Gestein durchsetzen. Die Erscheinung der retrograden Metamorphose wird nicht nur durch allmähliches Absinken der Temperatur hervorgerufen, sondern ist mit einer allochemischen Stoffzufuhr - Metasomatose - verbunden.

Wenn Stoffe zu- oder abgeführt werden, ändert sich oft der Mineralbestand des Gesteins. Dies trifft aber nicht in jedem Fall zu. Orville hat 1963 an Feldspäten gezeigt, daß Na- bzw. K-haltige, wässerige Lösungen das Na/K-Verhältnis dieser Minerale innerhalb von Tagen verändert. Schulien konnte 1967 nachweisen, daß das Fe/Mg-Verhältnis von Olivinen durch Mg- bzw. Fe-haltige Salzlösungen verändert wird. Durch die Arbeit von Orville angeregt, erhitzte Taylor Na-Feldspat mit KCL-haltigen Lösungen. Er beobachtete neben dem Kationenaustausch eine Neuverteilung der Sauerstoffisotope, die sich als Gleichgewichtsverteilung zwischen dem gebildeten Kali-Feldspat und der Salzlösung herausstellte. In gleicher Weise gelang es ihm, aus Paragonit Muskovit darzustellen und dabei eine Änderung des Sauerstoffisotopenverhältnisses nachzuweisen. Wenn es aber experimentell so leicht möglich ist, das Sauerstoffisotopenverhältnis eines Feldspats oder eines Glimmers zu verändern, müssen Veränderungen des Sauerstoffisotopenverhältnisses von Mineralen unter entsprechenden Bedingungen in der Natur ebenfalls möglich sein.

So konnte Friedrichsen 1970 an Proben vom Grimstadgranit zeigen, daß die Isotopenverhältnisse von Feldspäten und Glimmern im Subsolidusbereich verändert wurden, während andere Minerale, wie Quarz und Magnetit, durch die Abkühlung unbeeinflußt blieben. Diese Minerale zeigten die ursprünglich bei der Kristallisation eingefrorenen Isotopenverhältnisse.

Die mit Hilfe des Quarz/Magnetit-Thermometers ermittelten Temperaturen am Grimstadgranit liegen um 640°C. Die dieser Temperatur zugehörigen Quarz/Feldspat-Fraktionierungen sollten bei 1,0°/oo liegen. Die gemessenen Werte streuen aber von 0,2°/oo bis 2°/oo (s.Tab.9). Noch größere Streuungen zeigen die Biotite. Diese Schwankungen innerhalb eines granitischen Plutons sind unerwartet. Die Erklärung ist möglicherweise in der Anwesenheit einer mobilen, später zugeführten, fluiden Phase zu suchen, die an verschiedenen Stellen

des 5 km breiten Granitkörpers anders zusammengesetzt war. Verschiedene Möglichkeiten für den Zutritt der wässerigen Lösungen auf Scherflächen und Spalten könnten die Streuung der Meßwerte erklären. Wir sind der Meinung, daß diese am Grimstadgranit beobachteten Schwankungen auf den hohen Anteil gasreicher, salzhaltiger Restlösungen zurückzuführen sind, die bei Restdifferentiaten angetroffen werden.

Ein besonders auffälliges Beispiel beschreibt Taylor von den "red-rock" Granophyren in Duluh. Die δ-Werte der Minerale dieses Gesteins sind

$$\delta(\text{Quarz}) = 8{,}0\,^{o}/oo \qquad \delta(\text{Magnetit}) = 1{,}0\,^{o}/oo$$

$$\delta(\text{Alkalifeldspat}) = 14{,}2\,^{o}/oo$$

Die Fraktionierung $\triangle$(Quarz/Magnetit) von $7\,^{o}/oo$ ist normal und entspricht Temperaturen um $700\,^{o}C$. Eine Quarz/Feldspat-Fraktionierung von $\triangle$(Quarz/Feldspat) = $-\,6{,}2\,^{o}/oo$ ist aber unmöglich, da die Fraktionierung niemals negativ werden kann. Quarz ist immer gegenüber Feldspäten an ^{18}O angereichert. Derart extreme Ungleichgewichtsbeziehungen sind nur erklärbar, wenn man postkristalline (retrograde) Umkristallisation mit von außen zugeführten Lösungen annimmt. Alle Streuungen der Meßpunkte in den Abbildungen 15, 18, 21, 24, 25 und 26 sind sicherlich auf solche retrograden Einflüsse zurückzuführen und deuten ein Abweichen vom Gleichgewicht an.

Daß Biotit und Feldspat nicht immer retrograden Einflüssen unterliegen, erkennt man an den einheitlichen Werten der Plagioklase und Phlogopite, die in basaltischen, gabbroiden, karbonatitischen und peridotitischen Gesteinskörpern angetroffen werden (Taylor 1968; Vogel und Garlick 1971).

In basaltischen und gabbroiden Gesteinen ist die Plagioklas/Magnetit-Fraktionierung ein zuverlässiges geologisches

Thermometer. Daß bei diesem Mineralpaar keine merklichen postkristallinen Veränderungen des Sauerstoffisotopenverhältnisses stattgefunden haben, erkennt man an der bereits beschriebenen Gleichgewichtskurve der Abbildungen 15 und 18. Wir sehen, daß retrograde Umbildungen im allgemeinen durch Agenzien hervorgerufen werden, die zum Zeitpunkt der Bildung des Gesteins noch nicht vorhanden waren und die erst im Subsolidusbereich dem Gestein zugeführt wurden. Fehlen diese "retrograd-metasomatischen" Einflüsse, so liegen auch in langsam abgekühlten Gesteinen ursprüngliche Sauerstoffisotopenverhältnisse vor, wie am Beispiel des Feldspats in gabbroiden Gesteinen gezeigt wurde.

Alle Minerale können nach dem Grad ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Umbildung angeordnet werden, wenn sie unter den Einfluß aggressiver Lösungen geraten. Feldspat und Biotit haben sich als besonders anfällig gegen diese Zustandsänderungen erwiesen. Magnetit und Quarz gelten als besonders widerstandsfähig.

Jüngste Untersuchungen (Clayton et al 1972) zur experimentellen Verteilung der Sauerstoffisotope zwischen Quarz und Wasser haben aber gezeigt, daß es möglich ist, auch Quarz in kurzer Zeit (über ein Temperaturgefälle) zu rekristallisieren und Gleichgewichtsumbildungen zu erzeugen. Aufgrund dieser Untersuchungsergebnisse muß erwartet werden, daß unter besonderen Umständen bei allen Mineralen Umkristallisationen stattfinden können. An natürlich vorkommendem Quarz sind solche Umkristallisationen aufgrund von Isotopenmessungen jedoch noch nicht gefunden worden.

Aus der Anfälligkeit einiger Minerale für intrakristalline Umbildung können evtl. Schlüsse auf die Abkühlungsgeschichte, die intermineralische Gleichgewichtseinstellung, den Einfluß fremder Wasser und den Grad der Nachkristallisation gezogen

werden. Auch die Facieslehre, die auf der Annahme intermineralischer Gleichgewichtseinstellungen beruht, kann von diesen Untersuchungen Anregungen bekommen. Voraussetzung für derartige Schlußfolgerungen sind aber genaue Kenntnisse der Sauerstoffisotopenverteilungen zwischen Mineralen und Wasser. Wegen der vorwiegend experimentellen Schwierigkeiten sind solche Untersuchungen bislang nur vereinzelt durchgeführt worden.

6 Zusammenfassung

Zwischen 300°C und 900°C wird die Gleichgewichtskonstante für die Verteilung der Sauerstoffisotope ^{16}O und ^{18}O zwischen Magnetit (Fe_3O_4) und Wasser bestimmt:

$$Fe_3{}^{16}O_4 + H_2{}^{18}O \rightleftharpoons Fe_3{}^{18}O_4 + H_2{}^{16}O$$

Dazu werden Hämatit (Fe_2O_3) und Wasser in ein Palladiumröhrchen gefüllt. Das Palladiumrohr ist von einem Goldrohr umschlossen; dieses enthält zusätzlich Nickelpulver, Nickeloxid und Wasser. Dies Goldrohr befindet sich in einer Druckbombe.

In dem Goldrohr herrscht bei jeder Temperatur ein für das System Nickel-Nickeloxid-Wasser charakteristischer Wasserstoffpartialdruck, der höher ist als der durch das System Hämatit-Wasser bestimmte Wasserstoffpartialdruck im Palladiumrohr.

Daher diffundiert der Wasserstoff in Richtung des Konzentrationsgefälles in das innere System und reduziert den Hämatit zu Magnetit.

Umgekehrte Wasserstoffpartialdruckverhältnisse erhält man, wenn man Eisen an Stelle von Hämatit zur Magnetiterzeugung ins Palladiumrohr füllt.

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante für die oben aufgeführte Isotopenaustauschreaktion erfolgt mit unterschiedlich an ^{18}O angereicherten Wassern. Auf diese Weise ist es möglich, die Gleichgewichtsfraktionierung von beiden Seiten anzunähern und metastabile Bildungen zu erkennen.

Es wird nachgewiesen, daß der Magnetit im Isotopengleichgewicht mit dem koexistierenden Wasser entsteht.

Werden große Ausgangsfraktionierungen gewählt (relative Abweichung des $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisses des Hämatits von dem des Wassers größer $|15^{o}/oo|$), dann ist es nicht möglich, den gleichen Wert der Gleichgewichtskonstante von beiden Seiten zu erhalten:
Die am Ende des Versuchs gemessenen Fraktionierungen nähern sich dem Gleichgewichtswert bis auf $1^{o}/oo$, erreichen ihn aber nicht. Dies wird durch restlichen im Magnetit eingeschlossenen Hämatit gedeutet, dessen Menge aber 3% nicht übersteigt, da Hämatit röntgenographisch neben Magnetit nicht nachweisbar ist.

Werden Ausgangsfraktionierungen gewählt, die sich nur wenig von der Gleichgewichtsfraktionierung unterscheiden, dann wird der gleiche Wert der Gleichgewichtskonstanten von beiden Seiten erreicht.

Zur quantitativen Gewinnung des Sauerstoffs aus dem Magnetit wird dieser bei $600^{o}C$ in Nickelbomben mit Brompentafluorid zur Reaktion gebracht. Der Sauerstoff wird für die massenspektrometrisch erfolgende Bestimmung des $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisses mit Kohlenstoff in Kohlendioxid überführt. Zur Gewinnung des Sauerstoffs aus dem Wasser wird dieses ebenfalls in Nickelbomben mit Brompentafluorid umgesetzt. Das Wasser wird dazu in Silberrohre eingeschlossen, die man bei $400^{o}C$ platzen läßt.

Die Standardabweichung bei der Bestimmung des $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisses beträgt sowohl bei Eisenoxiden als auch bei Wasser $0,1^{o}/oo$, wenn man relativ gegen einen Standard mißt, und wenn die Wassermenge nicht kleiner als 0,02 ml ist.

Mit der experimentell ermittelten Verteilung der Sauerstoffisotope zwischen Magnetit und Wasser (Magnetit/Wasser-Kurve), Quarz und Wasser (Clayton et al 1972) und Plagioklas und Wasser (O'Neil und Taylor 1967) werden die Gleichgewichts-

konstanten für die Verteilung der Sauerstoffisotope zwischen Quarz und Magnetit und zwischen Plagioklas und Magnetit berechnet.

Mit diesen geologischen Thermometern können die Bildungstemperaturen von Basalten, Gabbros und Mondgesteinen, deren Sauerstoffisotopenverhältnisse von anderen Autoren gemessen wurden, angegeben werden.

Mit Literaturdaten und der Magnetit/Wasser-Kurve ist es möglich, die Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Pyroxen und Wasser, Biotit und Wasser und Granat und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur vorauszusagen.

Ein systematischer Fehler bei der experimentellen Bestimmung des $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisses zwischen Olivin und Wasser wird aufgedeckt.

Die Gründe für eine wahrscheinlich falsch bestimmte Muskovit/Wasser-Kurve werden dargelegt. Eine neue Muskovit/Wasser-Kurve wird vorgeschlagen.

An Proben vom Grimstadgranit wird mit dem Quarz/Magnetit-Thermometer die Temperatur der letzten Gleichgewichtseinstellung ermittelt: $640^{\circ}C \pm 30^{\circ}C$.

Für Schriftgranite und Pegmatite wird eine Bildungstemperatur von $690^{\circ}C \pm 30^{\circ}C$ bestimmt. Retrograde Einflüsse werden diskutiert.

7 Literaturverzeichnis

ANDERSON, A.T., CLAYTON, R.N., and MAYEDA, T.K., 1971
Oxygen isotope thermometry of mafic igneous rocks
J. Geol. 79, 715

BAERTSCHI, P., und SCHWANDER, H., 1952
Ein neues Verfahren zur Messung der Unterschiede im ^{18}O-Gehalt von Silikatgesteinen
Helv. Chim. Acta 35, 1748

BAERTSCHI, P., and SILVERMAN, S.R., 1951
The determination of relative abundances of the oxygen isotopes in silicate rocks
Geochim. Cosmochim. Acta 1, 317

BARTH, T.F.W., 1956
Studies in Gneiss and Granite I and II
Skrifter utgitt av Det Norske Videnskapes/Akademie i. Oslo
Mat.-Naturw. Klasse No. 1

BIGELEISEN, J., 1965
Chemistry of isotopes
Science 147, 463

BIGELEISEN, J., and MAYER, M.G., 1947
Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions
J. Chem. Phys. 15, 261

BOETTCHER, A.L., and WYLLIE, P.J., 1968
Melting of granite with excess water to 30 kilobars pressure
J. Geol. 76, 235

BOYD, F.R., and ENGLAND, J.L., 1962
Pyrope
Carnegie Inst. Wash. Yearbook 61, 109

CLAYTON, R.N., and EPSTEIN, S., 1958
The relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in coexisting quarz, carbonate, and iron oxides from various geological deposits
J. Geol. 66, 352

CLAYTON, R.N., 1961
Oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water
J. Chem. Phys. 34, 724

CLAYTON, R.N., and MAYEDA, T.K., 1963
The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis
Geochim. Cosmochim. Acta 27, 43

CLAYTON, R.N., O'NEIL, J.R., and MAYEDA, T.K., 1972
Oxygen isotope exchange between quarz and water
J. Geophys. Res. 77, 3057

CLAYTON, R.N., GOLDSMITH, J.R., JOHNSON, K.J., NEWTON, R.C.,
Pressure effect on stable isotope fractionation
Trans.Am.Geophys.Union 53, 555 (1972)

CRAIG, H., 1961
Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen -18 in natural waters
Science 133, 1833

CRAIG, H., 1957
Isotopic standards for carbon and oxygen and the correction factors for masspectrometric analysis of carbon dioxide
Geochim. Cosmochim. Acta 12, 133

CONWAY, C.M., and TAYLOR, H.P., 1969
$^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios of coexisting minerals in the oka and magnet cove carbonatite bodies
J. Geol. 77, 618

EPSTEIN, S., and LOWENSTAM, H.A., 1953
Temperature-shell-growth relations of recent and interglacial pleistocene shoal water biota from Bermuda
J. Geol. 61, 424

EPSTEIN, S., 1959
The variations of the $^{18}O/^{16}O$ ratio in nature and some geologic implications
in Researches in Geochemistry (ed.Abelson) vol.1, p. 217, New York, John Wiley & Sons

EPSTEIN, S., and TAYLOR, H.P., 1967
Variation of $^{18}O/^{16}O$ in minerals and rocks
in Researches in Geochemistry (ed.Abelson) vol.2, p. 29, New York, John Wiley & Sons

EUGSTER, H.P., 1957
Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures
J. Chem. Phys. 26, 1760

EUGSTER, H.P., and WONES, D.R., 1962
Stability relations of the ferruginous biotite, annite
J. Petr. 3, 82

FRIEDRICHSEN, H., 1971
Oxygen isotope fractionation between coexisting minerals of the Grimstad-granite
N.Jb.Min.Mh.1, 26

GARLICK, G.D., 1966
Oxygen isotope fractionation in igneous rocks
Earth Planet.Sci.Letters 1, 361

GARLICK, G.D., and EPSTEIN, S., 1967
Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks
Geochim. Cosmochim. Acta 31, 181

GARLICK, G.D., 1969
The stable isotopes of oxygen
Handbook of Geochemistry (ed.K.H.Wedepohl) p.8-B-1, Springer-Verlag, Heidelberg

HOLSER, W.T., and KENNEDY, G.C., 1959
Properties of water. Part.V. Pressure volume temperature relations of water in the range 400-1000°C and 100-1400 bars
Am.J. of Science 257, 71

HINRICHSEN, T., 1966
Über Stabilitätsbereiche der Mg-Fe^{2+}-Al-Mischkristalle rhombischer Hornblenden
Dissertation, Min.Inst.Univ.Marburg

HILL, R.E.T., and BOETTCHER, A.L., 1970
Water in the earth's mantle: melting curves of basalt-water and basalt-water-carbondioxide
Science, 167, 980

HOERING, T.C., 1960
The physical chemistry of isotopic substances
Ann. report of Geophys.Lab.Wash.D.C.p.201

HSU, L.C., 1968
Selected phase relationship in the system Al-Mn-Fe-Si-O-H: a model for garnet equilibria
J. Petrol. 9, 40

LAMBERT, I.B., and WYLLIE, P.J., 1968
Stability of hornblende and a model for the low velocity zone
Nature 219, 1240

LAMBERT, I.B., and WYLLIE, P.J., 1970
Melting in the deep crust and upper mantle and the nature of the low velocity layer
Phys.Earth Planet. Interiors 3, 316

McCREA, J.M., 1950
The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale
J.Chem.Phys. 18, 849

McKINNEY, C.R., McCREA, J.M., EPSTEIN, S., ALLEN, H.A., and UREY, H.C., 1950
Improvements in masspectrometers for the measurement of small differences in isotopic abundances ratios
Rev.Sci.Instr. 21, 724

NIER, A.O., 1947
A masspectrometer for isotope and gas analysis
Rev.Sci.Instr. 18, 398

NIER, A.O., 1950
A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, potassium
Phys. Rev. 77, 789

O'NEIL, J.R., and CLAYTON, R.N., 1964
Oxygen isotope geothermometry
in Isotopic and Cosmic Chemistry (ed.Craig, Miller, Wasserburg) p. 157, Amsterdam/Holland

O'NEIL, J.R., and TAYLOR, H.P., 1967
The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars
Am. Min. 52, 1414

O'NEIL, J.R., and TAYLOR, H.P., 1969
Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water
J. Geophys. Res. 74, 6012

O'NEIL, J.R., CLAYTON, R.N.,and MAYEDA, T.K. 1969
Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates
J. Chem. Phys. 51, 5547

ONUMA, N., CLAYTON, R.N., and MAYEDA, T.K., 1970
Apollo 11 rocks: Oxygen isotope fractionation between minerals and an estimate of the temperature of formation
Geochim. Cosmochim. Acta 34, 1429
(Proceedings of the Apollo 11 lunar science conference Vol.2)

ORVILLE, P.M., 1963
Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases
Amer.J.Sci. 261, 201

SCHWANDER, H., 1953
Bestimmung des relativen Sauerstoffisotopenverhältnisses in Silikatgesteinen und Mineralien
Geochim. Cosmochim. Acta 4, 261

SILVERMAN, S.R., 1951
The isotope geology of oxygen
Geochim. Cosmochim. Acta 2, 26

SCHULIEN, S., 1967
Fe/Mg-Verteilung zwischen Olivin und koexistierender Salzlösung
Diplomarbeit Min.Inst. Univ. Marburg

SIEVERS, U., 1970
Die Sauerstoffisotopenverteilung zwischen Olivin und Wasser
Diplomarbeit Min.Inst. Univ. Marburg

TAYLOR, H.P., 1968
The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks
Contr. Mineral. and Petrol. 19, 1

TAYLOR, H.P., and EPSTEIN, S., 1962
Relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks
I. Principles and experimental results
Bull. Geol. Soc. Am. 73, 461
II. Application to petrologic problems
Bull. Geol. Soc. Am. 73, 675

TAYLOR, H.P., and EPSTEIN, S., 1963
$^{18}O/^{16}O$ ratios in rocks and coexisting minerals of the Skaergaard intrusion, East Greenland
J. Petrol. 4, 51

TAYLOR, H.P., DUKE, M.B., SILVER, L.T., and EPSTEIN, S., 1965
Oxygen isotope studies in stony meteorites
Geochim. Cosmochim. Acta 29, 489

TAYLOR, H.P., 1967
Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits
in Geochemistry of Hydrothermal Mineral Deposits (ed.H.L.Barnes) p. 109, New York; Holt, Rinehart & Winston

TUTTLE, O.F., and BOWEN, N.L., 1958
Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$-SiO_2-H_2O
Geol. Soc. Am. Memoir, 74

UREY, H.C., 1947
Thermodynamic properties of isotopic substances
J. Chem. Soc. p. 562

UREY, H.C., and RITTENBERG, D., 1933
Some thermodynamic properties of the HD and D_2 molekules and compounds containing the D-atom
J. Chem. Phys. 1, 137

UREY, H.C., 1948
Oxygen isotopes in nature and in the laboratory
Science 108, 489

UREY, H.C., and GREIFF, L.J., 1935
Isotopic exchange equilibria
J. Am. Chem. Soc. 57, 321

VOGEL, D.E., GARLICK, G.D., 1970
Oxygen isotope ratios in metamorphic eclogites
Contr. Mineral. and Petrol. 28, 183

WINKLER, H.G.F., 1967
Die Genese der metamorphen Gesteine
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
(2. Aufl.)

WINKLER, H.G.F., und v.PLATEN, H., 1960
Experimentelle Gesteinsmetamorphose III
Geochim. Coschim. Acta 18, 294

WYART, J., and SABATIER, G., 1958
Mobilité des ions silicium et aluminium dans des
cristaux de feldspath
Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. 81, 223

WYLLIE, P.J., 1971
The role of water in magma generation and initia-
tion of diapiric uprise in the mantle
J. Geophys. Res. 76, 1328

YODER, H.S., 1955
Role of water in metamorphism
in The Crust of the Earth (ed.A.Poldervaart),
Geological Society of America, Special Paper 62

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Hellner, möchte ich für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit und für die Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung danken.

Herrn Dr. Friedrichsen bin ich für sein Interesse und seine Hilfsbereitschaft dankbar.

Mein Dank gilt ferner dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung für die Überlassung der Apparaturen, ohne die die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Barth, Dehnicke, Furberg, Gaschütz, Guenther, Hellner, Juza, Kamke, Kleinfeller, Kroebel, Kuhn, Lochte-Holtegreven, Lohse, Luck, Madelung, Mahr, Martin, Mondon, Pepinski, Puff, Renninger, Seibold, M. Schmidt, P. Schmidt, Schreyer, Ullrich, Walcher, Weise, Zedlitz.

Lebenslauf

Am 29.5.1939 wurde ich in Gelsenkirchen als Sohn des Generalvertreters Emil Bertenrath und dessen Ehefrau Charlotte, geb. Momber, geboren.

1946 wurde ich in Klein-Berkel bei Hameln eingeschult. Nach Besuch des humanistischen Zweiges des Schillergymnasiums in Hameln bestand ich 1960 die Reifeprüfung.

Seit dem Sommer-Semester desselben Jahres studierte ich in Kiel und legte 1963 dort die Vorprüfung in Mineralogie ab.

Die Diplom-Hauptprüfung in Mineralogie bestand ich 1967 in Marburg. Das Thema meiner Diplom-Arbeit lautete:

Röntgenographische Strukturaufklärung des Triphenylbleiselenophenols.

Seit 1967 bin ich in der massenspektrometrischen Abteilung des Mineralogischen Instituts in Marburg auf dem Gebiet der Isotopengeochemie tätig.